Ueber den Einfluss ultravioletter Strahlen auf Gemische von Ozon und Wasserstoff

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

Von

Hans Böhm

aus Wien.

19 13

Ueber den Einfluss ultravioletter Strahlen auf Gemische von Ozon und Wasserstoff

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

Von

Hans Böhm

aus Wien.

Tag der Promotion: 14. Oktober 1913.

Referenten:

Professor Dr. Emil **Fischer.**
Professor Dr. Ernst **Beckmann.**

Alliance Buchdruckerei und Verlags-Ges. m. b. H., Berlin NW 6, Schiffbauerdamm 19.

Meinen Eltern

INHALT.

I. Einleitung 5
II. Theoretischer Teil
Allgemeiner Gedankengang der Versuche 8
III. Experimenteller Teil
1. Versuchsanordnung 13
2. Versuchsgang 18
3. Berechnung der Resultate 21
4. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse 26
5. Diskussion der Versuchsresultate
a) Einfluß der Ozonmenge auf die Volumenveränderung . 35
b) Einfluß der Ozonmenge auf den photochemischen Verlauf der beiden Reaktionen 40
c) Einfluß der Wasserstoffmenge auf den photochemischen Verlauf der beiden Reaktionen 45
6. Abhängigkeit der Erscheinung von der Temperatur . . . 47
7. Beschreibung eines Dunkelversuches 48
8. Einfluß sehr geringer Wasserstoffmengen 48
IV. Schluß 50
V. Zusammenfassung 52

I. Einleitung.

Das Ozon hat sich als ein äußerst labiler Körper erwiesen, der sehr leicht spontan unter starker Abnahme der freien Energie in Sauerstoff zerfällt. Dieser Prozeß ist durch Erhöhung der Temperatur und durch katalytische Einflüsse sehr stark zu beschleunigen. Für das Studium der katalytischen Lichtreaktion ist es von Interesse, daß auch die Bestrahlung in demselben Sinne wirkt. Die Arbeiten von WARBURG [1]) und von CHAPMAN [2]) haben sich in neuerer Zeit eingehend mit diesem Problem beschäftigt, nachdem bereits vorher BERTHELOT [3]), MULDER [4]) und SHENSTONE [5]) einzelne Untersuchungen darüber angestellt hatten. WARBURG [6]) und REGENER [7]) stellten fest, daß die Desozonisierung außerordentlich lichtempfindlich ist, und zwar wird sie im Einklang mit dem fundamentalen GROTTHUSS'schen Absorptionsgesetz durch diejenigen Strahlen beschleunigt, die von dem verschwindenden Stoff, also dem Ozon, absorbiert werden. Wir haben also hier eine typische katalytische Lichtreaktion vor uns, deren Kennzeichen darin zu sehen ist, daß eine Reaktion, die im Dunkeln vor sich geht, durch Strahlung in gleicher Richtung katalytisch beschleunigt wird. Die photochemische Ozonzersetzung wurde von REGENER auf manometrischem Wege studiert. Später hat Frl. v. BAHR [8]) dieselbe Reaktion untersucht, indem sie die Absorption des Ozons für ultraviolette Strahlen zur Analyse der Ozon-Sauerstoffgemische verwertete. Außerdem hat COEHN [9]) die Frage vom theoretischen Standpunkt be-

---

1) Warburg, Ann. d. Phys. 9, 1286 (1902).
2) Chapman, Journ. Chem. Soc. 99 II, 1811 (1911).
3) Berthelot, Ann. chim. phys. 14, 361 (1878).
4) Mulder, Rec. trav. chim. Pays-Bas 3, 144 (1885) 4. 139 (1885).
5) Shenstone, Journ. Chem Soc. Trans. 71, 471 (1897).
6) Warburg Sitz. Ber. 1904, 1228.
7) Regener, Diss. Berlin 1905.
8) Frl. v. Bahr, Ann. d. Phys. 33, 598. (1910).
9) Coehn, Jahrb. d. Rad. u. Elektronik, VII. 603.

handelt. Die quantitativen Ergebnisse der beiden erstgenannten Experimentalarbeiten enthielten vom Standpunkt der photochemischen Kinetik einige Widersprüche und so wurde zum Zweck ihrer Aufklärung vor kurzem durch WEIGERT[1]) die gleiche Reaktion einer neuerlichen Bearbeitung unterzogen[2]).

Ausgehend von der Überlegung, daß auf Grund der sogenannten „Intensitäts-Auffassung" bei schwächerer Lichtabsorption durch das Ozon eine höhere Reaktionsordnung hätte gefunden werden müssen, als bei vollständiger Absorption, konstruierte er eine Versuchsanordnung, die gestattete, durch Variieren der Schichtdicke des Gases speziell den Einfluss des Absorptionsgrades auf die Reaktionsordnung zu prüfen. In der Tat ergaben die Messungen WEIGERTS, daß die Reaktion nur bei vollständiger Absorption monomolekular verläuft und ihre Ordnung vielmehr bei abnehmender Absorption ansteigt. Damit war zum ersten Male für eine photochemische Reaktion eine Ordnung höher als eins festgestellt worden.

Da nun Ozon nicht nur leicht zerfällt, sondern auch mit anderen Stoffen leicht unter Abnahme der freien Energie reagiert, so war es von wesentlichem Interesse, zu prüfen, ob auch derartige Ozonreaktionen durch Strahlung eine katalytische Beschleunigung erfahren können. Zur bequemeren Untersuchung kam es darauf an, homogene Gasreaktionen zu wählen, deren Verlauf im Dunkeln sehr langsam ist, die aber unter dem Einfluß ultravioletter Bestrahlung eine merkliche Beschleunigung erkennen lassen. Die einzige bisher untersuchte Reaktion dieser Art ist die Vereinigung von Ozon mit Kohlenoxyd unter Bildung von Kohlensäure und Sauerstoff nach der Formel

$$O_3 + CO = CO_2 + O_2.$$

CLAUSMANN[3]) hat diese Reaktion studiert und konnte beobachten, daß die im Dunkeln mit nicht sehr erheblicher Geschwindigkeit vor sich gehende Vereinigung dieser Gase

[1]) Weigert, z. f. phys. Chem. 80, 78 (1912).
„ z. f. Elektroch. 18, 654 (1912).

[2]) Ganz kürzlich hat Warburg (Sitz. Ber. 1912, 665) eine Mitteilung über denselben Gegenstand in der Kgl. Preuß. Ak. d. Wiss. gemacht. Die quantitativen Ergebnisse der Untersuchung sind erst während der Drucklegung erschienen. (Sitz.-Ber. 1913, 644.)

[3]) Clausmann. C. r. 150, 1922 (1910).

im Sonnenlicht stark beschleunigt wurde. Die Versuche wurden in Glasgefäßen ausgeführt, so daß die eigentlich photochemisch wirksamen Strahlen nur in geringem Maße in das Gasgemisch eindringen konnten. Denn der lichtempfindliche Bestandteil des Systems, das Ozon, hat nach E. MEYER[1]) sein Absorptionsmaximum zwischen 250 und 265 μμ. Zudem führten die Versuche CLAUSMANNS lediglich zur qualitativen Feststellung der Tatsache.

Bedeutend aussichtsreicher erschien die Untersuchung der Vereinigung von Ozon mit Wasserstoff unter Bildung von Wasser und Sauerstoff nach der Formel

$$O_3 + H_2 = H_2O + O_2.$$

SCHOENBEIN[2]) hatte gefunden, daß diese Reaktion unter normalen Bedingungen nicht merklich stattfindet, hingegen zeigten Versuche von WEIGERT[3]) im Anschluß an seine oben erwähnten Untersuchungen über die Ozonzersetzung im ultravioletten Licht, daß die dort wirksamen Strahlen auch diese Reaktion stark beschleunigen können. Auf Veranlassung des Herrn Dr. WEIGERT unternahm ich es daher, in der vorliegenden Arbeit den Einfluss ultravioletter Strahlen auf Gemische von Ozon und Wasserstoff vom photochemischen Standpunkt aus einer eingehenden quantitativen Untersuchung zu unterziehen.

---

[1]) E. Meyer, Ann. d. Phys. 12, 856 (1903).
[2]) Schönbein, Ann. Ch. Ph. 89, 282 (1854).
[3]) Weigert, Ber. 46, 815 (1913).

II. Theoretischer Teil.

Nur dann ist der Verlauf einer Gasreaktion bequem zu verfolgen, wenn sie sich unter Volumenveränderung abspielt. Die Reaktion

$$O_3 + H_2 = O_2 + H_2O$$

entspricht dieser Bedingung, falls die Abscheidung des Wassers in flüssiger Form erfolgt. Es spielt sich in einem Gemisch von ozonisiertem Sauerstoff und Wasserstoff nicht nur diese eine Reaktion ab, vielmehr können noch zwei andere Reaktionen auftreten. Wie in dem reinen Gemisch von Sauerstoff und Ozon findet nämlich unabhängig von der Hauptreaktion auch eine spontane Desozonisierung nach der Formel

$$2\,O_3 = 3\,O_2$$

statt. Außerdem kann sich Ozon mit Wasserstoff nach der Formel

$$2\,O_3 + H_2 = H_2O_2 + 2\,O_2$$

zu Wasserstoffsuperoxyd verbinden.

Es wird bei allen diesen Reaktionen des Ozons angenommen, daß es in ein Molekül und ein Atom freien Sauerstoff zerfällt, da die Reaktionsweise des Ozons nach diesem Schema bisher von keiner Seite bezweifelt worden war. In neuester Zeit erschien eine Untersuchung von YAMAUCHI[1]), der sich mit der Prüfung dieser Frage befaßt und gefunden hat, daß die oben erwähnte Gleichung mit einer einzigen Ausnahme für alle von ihm untersuchten Ozonreaktionen Gültigkeit besitzt. YAMAUCHI hat folgende Reaktionen untersucht:

$$As_2O_3 + 2\,O_3 = As_2O_5 + 2\,O_2,$$

$$3\,Na_2S_2O_3 + 2\,O_3 = 2\,Na_2SO_4 + Na_2SO_3 + 2O_2 + 3S,$$

$$2TlOH + 2O_3 = Tl_2O_3 + H_2O + 2\,O_2,$$

$$Hg_2(NO_3)_2 + O_3 = HgO + Hg(NO_3)_2 + O_2,$$

[1]) Yamauchi, Am. Chem. Journ. 49, 55 (1913).

$$2\,Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + O_3 = Fe_2O(SO_4)_2 + 2(NH_4)_2SO_4 + O_2,$$
$$H_2PdCl_4 + 4\,H_2O + O_3 = Pd(OH)_4 + 4\,HCl + H_2O + O_2,$$
$$3\,SnCl_2 + 6\,HCl + O_3 = 3\,SnCl_4 + 3\,H_2O.$$

Nur in dem letztgenannten Falle des $SnCl_2$ fand er einen Zerfall

$$O_3 = 3\,O.$$

Infolgedessen konnte die bisher gebräuchliche normale Gleichung

$$2\,O_3 = 3\,O_2$$

auch in unserem Falle als wahrscheinlich gültig betrachtet und den Berechnungen zugrunde gelegt werden. Weiter unten durchgeführte Betrachtungen auf Grund der quantitativen Ergebnisse dieser Untersuchung zeigen, daß diese Annahme berechtigt ist.

Von den drei angeführten Reaktionen, die sich zwischen ozonisiertem Sauerstoff und Wasserstoff abspielen könnten, darf die dritte, die Wasserstoffsuperoxydbildung hier von vornherein ausgeschieden werden. COEHN[1]) hat nämlich gefunden, daß nur bei raschem Vorbeileiten des Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisches an einer Quarzlampe ein bleibendes Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd zu konstatieren war, nicht aber bei der Bestrahlung langsam strömender oder ruhender Gemische. In der Tat konnte in vorliegender Arbeit bei wiederholter Prüfung der zur Absorption des gebildeten Wassers dienenden Schwefelsäure nie eine Spur von Wasserstoffsuperoxyd festgestellt werden.

Bei der oben erwähnten Arbeit WEIGERTS über die reine Ozonzersetzung war es möglich, aus der durch Titration ermittelten Ozonmenge am Schluß der Belichtung und der manometrisch registrierten Druckzunahme auch die Ozonkonzentration zu Beginn des Versuches zu errechnen. Da bei der vorliegenden Untersuchung in Gestalt des Wasserstoffs eine neue Variable hinzukam und sich zwei verschiedene Reaktionen nebeneinander abspielten, so genügte diese Methode der Berechnung hier nicht, sondern es war nötig, analytisch auch die vor Beginn der Bestrahlung vorhandene Ozonkonzentration festzustellen. Dem zu bestrahlenden Gemisch eine Probe zur Analyse direkt zu entnehmen, war ohne erhebliche Komplikation der Apparatur

[1]) Coehn, Nernstfestschrift, S. 165 (W. Knapp, 1912).

nicht möglich. So mußte dazu gegriffen werden, den so weit als irgend möglich auf konstante Zusammensetzung regulierten Gasstrom hintereinander durch den Bestrahlungsraum und eine Gaspipette treten zu lassen und im gegebenen Augenblick durch Schließung beider Gefäße bestimmte Volumina des gleichen Gemisches abzusperren. Da der Fassungsraum des Bestrahlungsrohres und der Pipette bekannt sind, so läßt sich nun aus der sofort vorgenommenen chemischen Analyse des Pipetteninhaltes mit einer für photochemische Untersuchungen ausreichenden Genauigkeit der Ozongehalt der noch unbelichteten Gasmischung berechnen. Die Analyse des Gefäßinhaltes nach erfolgter Bestrahlung ergibt die Ozonmenge am Schluß des Versuchs.

Die Bestimmung der Volumenänderung des reagierenden Gasgemisches und die bereits erwähnte analytische Feststellung der verschwindenden Ozonmenge genügen zur Berechnung des Anteils der beiden Reaktionen.

$$2\,O_3 = 3\,O_2 \qquad (I)$$

$$O_3 + H_2 = H_2O + O_2 \qquad (II)$$

an dem photochemischen Gesamtvorgang.

Wenn wir die Anzahl der Ozonmoleküle, die nach I zerfallen, gleich x setzen, und die der nach II zerfallenden gleich y, so ist die aus der Differenz der Analysen berechnete Gesamtabnahme des Ozons gleich der Summe dieser beiden Werte:

$$dO_3 = x + y. \qquad (1)$$

Wenn wir weiter die aus der Niveauänderung des Manometers zu berechnende Volumenvermehrung des belichteten Gefäßinhalts mit + dv bezeichnen, so setzt sich deren Gesamteffekt zusammen aus der Dilatation, die der Reaktion I entspricht, und aus der Kontraktion, die durch die Reaktion II bedingt ist. Bei Vorgang I vergrößert sich das Gasvolumen für jedes zerfallene Ozonmolekül um ein halbes Molekularvolumen, und bei Prozeß II verschwindet pro Ozonmolekül ein Molekularvolumen. Also ist

$$dv = \frac{x}{2} - y. \qquad (2)$$

Aus 1 und 2 berechnet sich die nach der Reaktion II verschwindende Ozonmenge, welche der verbrauchten Wasser-

stoffmenge dH_2 gleichgesetzt werden kann, zu

$$y = \frac{dO_3 - 2\,dv.}{3}$$

Da die Gesamtmenge des zerfallenen Ozons (dO_3) analytisch festgestellt ist, so berechnet sich die Ozonabnahme auf Grund der Reaktion I:

$$x = dO_3 - y$$

aus der Differenz.

Die quantitativen Ergebnisse der später mitzuteilenden Versuche liegen in der Richtung, daß mit zunehmendem Wasserstoffüberschuß in Bezug auf die vorhandene Ozonkonzentration das Verhältnis der Gesamt-Ozonabnahme zu der Ozonabnahme auf Grund der Reaktion II sich immer mehr der Zahl 1 näherte. Bei sehr geringen Ozonkonzentrationen und großen Wasserstoff-Partialdrucken war das Verhältnis innerhalb der zulässigen Versuchsfehler praktisch gleich 1. Dieses Ergebnis spricht dafür, daß unter diesen Bedingungen ein einfacher Zerfall des Ozons überhaupt nicht vor sich geht, vielmehr der eigentlich ablaufende Prozeß nur Reaktion II ist.

Gleichzeitig sagt dieses Resultat, daß auch hier die für gewöhnlich angenommene Reaktionsweise des Ozons

$$O_3 = O_2 + O$$

Gültigkeit besitzt und nicht etwa bei der Wasserbildung aus Wasserstoff und Ozon ein Zerfall des letzteren in drei Atome Sauerstoff erfolgt. Wenn wir provisorisch dieses Verhalten als Tatsache betrachten wollten, so erhielten die obigen Gleichungen folgenden Ausdruck:

$$2\,O_3 = 3\,O_2 \qquad (I')$$

$$O_3 + 3\,H_2 = 3\,H_2O \qquad (II')$$

$$dO_3' = x' + y' \qquad (1')$$

$$dv' = \frac{x'}{2} - 4\,y' \qquad (2')$$

$$y' = \frac{dO_3' - 2\,dv'}{9}$$

Da nach der Gleichung II' für jedes zerfallende Ozonmolekül drei Wasserstoffmoleküle verschwinden, so ist die Gesamtmenge des verbrauchten Wasserstoffs

$$dH_2' = 3\,y' = \frac{dO_3' - 2\,dv'.}{3}$$

Also ist das Ergebnis für Wasserstoff bei Reaktion II' genau das gleiche wie nach II. Nun aber würde, da für jedes verschwindende Wasserstoffmolekül nur ein Drittel Molekül Ozon gebraucht wird, in dem oben geschilderten Grenzfall mit großem Wasserstoffüberschuß diese Berechnungsart das Resultat ergeben, daß von drei Molekülen Ozon immer nur eines mit Wasserstoff reagiert, während die anderen beiden Moleküle sich unter Bildung von molekularem Sauerstoff zersetzen. Für ein derartiges ganzzahliges Verhältnis dieser beiden unabhängig verlaufenden Reaktionen liegt aber keinerlei begründete Wahrscheinlichkeit vor, und man kann also wohl unbedenklich in dem bisher allgemein angenommenen Verlauf der Ozonreaktion auch die richtige Formulierung sehen.

Für die quantitative photochemische Untersuchung dieser Reaktion war speziell die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der reagierenden Bestandteile von Wichtigkeit. Um hier vergleichbare Verhältnisse zu schaffen, mußte vor allem für Konstanthaltung der Bestrahlungsbedingungen Sorge getragen werden. Dies konnte in ausreichender Weise mit der von WEIGERT[1]) angegebenen Quecksilber-Quarzlampe erreicht werden. Sollte jedoch nicht nur das in das Gasgemenge eintretende Licht konstant gehalten werden, sondern auch die vom Ozon absorbierte Lichtmenge in allen Fällen unverändert bleiben, so mußte eine hinreichend lange Gasschicht von den ultravioletten Strahlen durchsetzt werden. Es wurde daher bei dem von WEIGERT beschriebenen Bestrahlungsrohr der schwarze Glaskolben, der zur Variierung der Schichtdicke diente, entfernt und an seiner Stelle in einer Entfernung von 20 Zentimentern von der für den Strahleneintritt bestimmten Quarzplatte ein System von Glasschälchen mit konzentrierter Schwefelsäure (zur Absorption des sich bildenden Wassers) angeordnet. Nach WEIGERTS[2]) Feststellung genügen 20 cm eines Ozon-Sauerstoff-Gemisches, um herab bis zu den kleinsten hier verwendeten Konzentrationen alle chemisch wirksamen Strahlen zu absorbieren.

Bevor die quantitativen Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung sowie die vorhandenen Versuchsfehler dis-

[1]) Weigert, Z. f. phys. Chem. 80, 67 (1912)
[2]) Weigert, Z. f. phys. Chem. 80, 95 (1912).

kutiert werden, soll in dem folgenden Teil die experimentelle Anordnung, welche sich nach einigen Versuchen als brauchbar erwies, der allgemeine Gang der Versuche sowie die Berechnung der Resultate beschrieben werden. In einem folgenden Abschnitt werden alsdann die Ergebnisse in Form von Tabellen und Diagrammen wiedergegeben und zum Schluß kritisch verglichen werden.

III. Experimenteller Teil.

1. Versuchsanordnung.

Die gesamte Versuchsanordnung ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Die gesamte Apparatur gliedert sich in drei Teile, nämlich erstens die Vorrichtungen zur Gewinnung und Reinigung der reagierenden Gase (rechts), zweitens den Bestrahlungsraum mit der Lampe (Mitte) und drittens die Meß- und Analysen-Apparate (links).

Die Quecksilberlampe ist bereits zu den früheren Versuchen WEIGERTS verwendet worden und an anderer Stelle eingehend beschrieben[1]). Sie wird mit Hilfe des Rheostaten R_1 und der Meßinstrumente E_1 (Ampèremeter) und V_1 (Voltmeter) reguliert. Vertikal über der oberen Öffnung der Lampe steht das Bestrahlungsgefäß B, Es besteht aus dem eigentlichen, 43 cm langen und 2,3 cm weiten Belichtungsrohr und einem umgebenden weiten mit zwei Ansatzrohren für Zu- und Abfluss des Wassers versehenen Kühlmantel. Dieser ist an beiden Enden durch Korke, in die das Belichtungsrohr eingelassen ist, verschlossen und mit Marineleim gedichtet. In das Belichtungsrohr ist unten eine 0,75 cm dicke planparallele Quarzplatte Q eingeschliffen; oben ist es auch durch einen Schliff gegeschlossen, an den ein drei halbkugelige Schälchen tragender Glasstab A angesetzt ist. Die Schälchen sind mit

[1]) loc. cit.

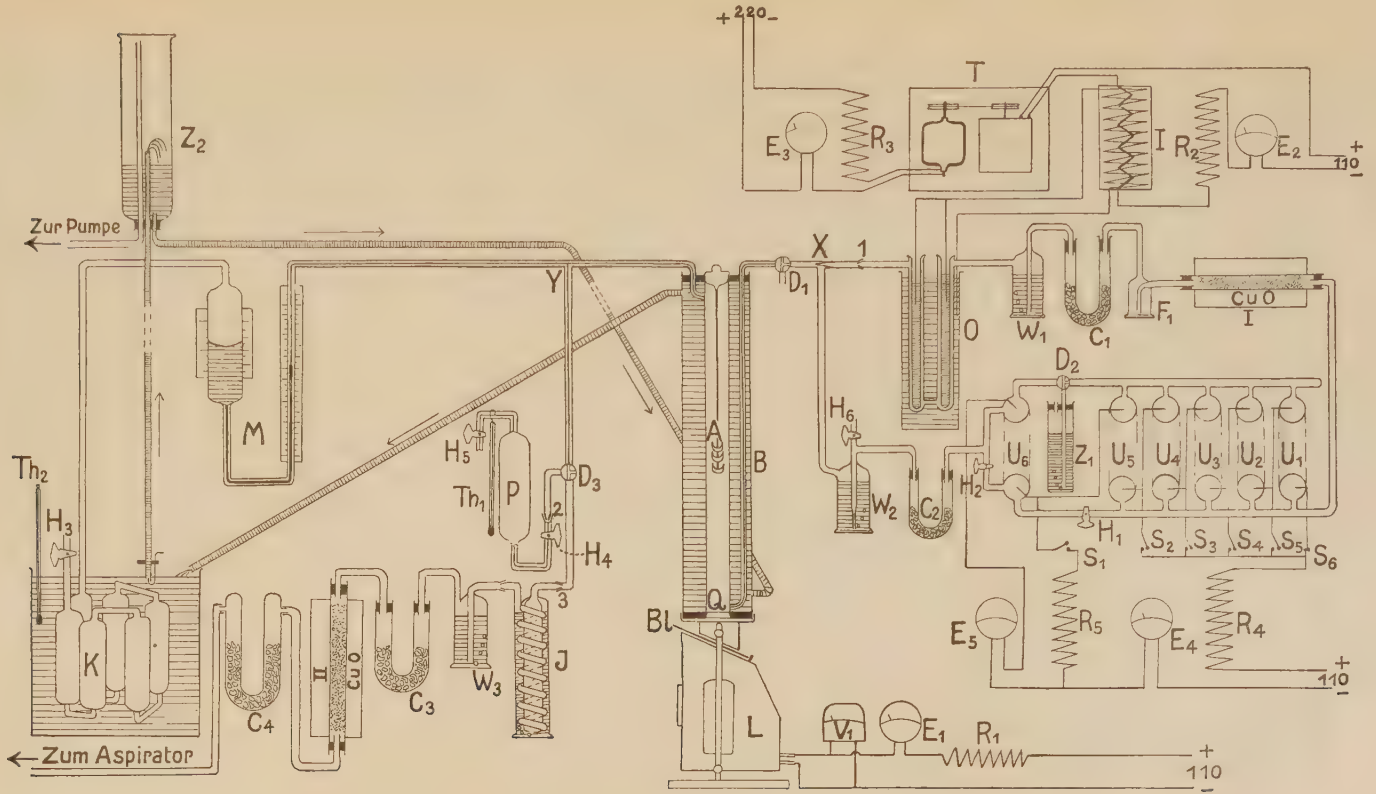

+220−
T
E3
R3
I
R2
E2
+
110
−
Z2
Zur Pumpe
X
1
D1
Y
O
W1
C1
F1
CuO
I
D2
M
H6
A
B
U6
Z1
U5
U4
U3
U2
U1
Th2
H5
Th1
P
D3
H2
W2
C2
H3
2
H1
S1
S2
S3
S4
S5
S6
H4
3
Q
E5
R5
E4
R4
K
II
CuO
C4
C3
W3
J
Bl
L
V1
E1
R1
Zum Aspirator

Fig. 1.

5 ccm Schwefelsäure zur Absorption des gebildeten Wassers gefüllt. Unten mündet seitlich ein Rohr für den Eintritt, oben eines für den Austritt des zu untersuchenden Gasgemisches. Das Gesamtvolumen beträgt, wie durch Auswiegen festgestellt wurde, 225 ccm. Zur Abblendung des Lichtes der Lampe bis zur eigentlichen Bestrahlung dient ein dickes Kupferblech Bl, das zwischen das Gehäuse und das Verbindungstück eingeschoben wird.

Zur Darstellung der Gase dienen sechs Elektrolysierzellen U_1 bis U_6, die mit 33%iger Natronlauge und einem kleinen Zusatz von Barytwasser zur Vermeidung des Schäumens[1]) gefüllt sind. Die Zellen bestehen aus weiten U-Rohren, die zur Kühlung in einem großen, in der Figur nicht gezeichneten Wasserbassin stehen.

Der aus den Zellen in ein gemeinsames Rohr austretende Sauerstoff wird zunächst durch einen mit CuO beschickten Verbrennungsofen I. geführt, um alle Spuren etwa beigemengten Wasserstoffs zu entfernen, dann passiert er eine kleine Flasche Fl_1 zur Kondensation gebildeten Wassers, ein Chlorcalciumrohr C_1 sowie eine Schwefelsäurewaschflasche W_1 und tritt nun in den Ozonisator O. Derselbe besteht aus sechs hintereinander geschalteten engen Siemensrohren, von denen in der Figur nur zwei angedeutet sind. Konzentrierte Chlorcalciumlösung vermittelt die Zuführung des Sekundärstromes, der von dem Induktorium I mit AEG-Quecksilber-Turbinenunterbrecher T geliefert wird. Der Primärstrom wird mittels des Rheostaten R_2 und des Ampèremeters E_2 geregelt. Die Tourenzahl des Unterbrechermotors kann noch besonders durch den Widerstand R_3 und das Ampèremeter E_3 konstant eingestellt werden.

Der Sauerstoff vereinigt sich mit dem ebenfalls in einem gemeinsamen Rohr gesammelten Waserstoff der Elektrolysierzellen bei X, wo zum Zwecke einer besseren Mischung und zur Vermeidung des Zurückdiffundierens von Wasserstoff in den Ozonisator das Sauerstoffrohr zu einer kapillaren Spitze ausgezogen ist. Der Wasserstoff hat vor der Vereinigung ein Chlorcalciumrohr C_2 und eine Schwefelsäurewaschflasche W_2 mit kapillar ausgezogenem

[1]) Pregl, Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmeth. V_2, S. 1335.

Gaseintrittsrohr zu passieren. Bei D_1 ist ein Dreiweghahn eingeschaltet, durch den eine Verbindung mit der Atmosphäre hergestellt werden kann.

Um ein Gasgemisch mit Sauerstoff im Überschuß zu erhalten, kann der Wasserstoff der 5 Zellen U_1 bis U_5 mittels des Dreiweghahns D_2 durch einen Zylinder mit Schwefelsäure Z_1 in die Luft geleitet werden, während der Wasserstoff der sechsten Zelle U_6 dann allein zu der Vereinigungsstelle X strömt. Der Sauerstoff dieser Zelle kann je nach der Stellung der beiden Hähne H_1 und H_2 entweder mit dem der übrigen Zellen zusammen zum Ozonisator oder gemeinsam mit dem Wasserstoff direkt über X zum Belichtungsrohr geleitet werden[1]).

Die sechs Zellen haben Elektroden aus Nickelblech und sind hintereinander geschaltet. Zur Regulierung des Stromes dienen der Rheostat R_4 und das Ampèremeter E_4. Ist der Schalter S_1 geöffnet, so werden alle Zellen mit der gleichen Stromstärke gespeist und das Ampèremeter E_5 zeigt den gleichen Strom an, wie E_4. Wird der Schalter S_1 geschlossen, so teilt sich der Strom an der Verzweigungsstelle und geht teils durch die sechste Zelle U_6, teils durch den Widerstand R_5. Je nach dessen Einstellung durchfließt die Elektrolysierzelle ein stärkerer oder schwächerer Strom, der am Ampèremeter E_5 abzulesen ist. Die Schalter S_2 bis S_6 dienen dazu, ein bis vier Zellen auszuschalten, um so auch den Sauerstoffgehalt des Gemisches abzustufen.

Nach dem Verlassen des Belichtungsrohres B gabelt sich die Rohrleitung bei Y. Ein Zweig geht zu den Analysenapparaten, der andere zum Manometer M. Es ist mit Schwefelsäure (sp. G. 1,84) gefüllt, und hat einen kapillaren und einen weiten Schenkel, deren Verhältnis so gewählt ist, daß nur die Niveauänderung im engen Schenkel in Betracht kommt. Um den Einfluß von Temperatur- und Luftdruck-Differenzen auf die Ablesungen auszuschalten, kommuniziert der zweite Schenkel des Manometers nicht direkt mit der Atmosphäre, sondern mit einem durch den Hahn H_3 abgesperrten Luftvolumen von ca. 2 Litern in

[1]) Sauerstoff und Wasserstoff wurden dann gemeinsam direkt nach X geleitet, wenn die entwickelte Wasserstoffmenge sehr gering und daher der Gasstrom etwas ungleichmäßig war.

einem Kompensationsraum K, der stets auf der gleichen Temperatur gehalten wird wie das Bestrahlungsrohr.

Erreicht wird dies auf folgende Weise[1]): Das Kompensationsgefäß ruht in einem Eimer mit Wasser und besteht behufs schnelleren Temperaturausgleiches mit der Umgebung aus sechs einzelnen untereinander verbundenen Glasballons von großer Oberfläche. Das Wasser des Eimers wird durch eine nach dem Sprengel-Prinzip betriebene Wasserstrahlpumpe mit Zirkuliervorrichtung in den umgekehrten Zylinder Z_2 hochgesaugt, strömt von da in den Wassermantel des Belichtungsrohres und von da in den Eimer zurück. Die erzielte Zirkulationsgeschwindigkeit von 1,5 Litern pro Minute genügt, um eine gleichmäßige Temperatur der beiden Gasräume zu gewährleisten.

Die hinter dem Bestrahlungsgefäß bei Y abzweigende Rohrleitung kann durch den Dreiweghahn D_2 entweder mit der Gaspipette P (Fassungsraum von H_4 bis H_5 durch Auswägen bestimmt zu 141 ccm) oder mit den eigentlichen Analysen-Apparaten verbunden werden. Eine dritte Stellung von D_2 verbindet Pipette und Analysen-Apparate. Es sind dies der Jodkaliturm J, die Schwefelsäurewaschflasche W_3, das Chlorcalciumrohr C_3, der CuO-Verbrennungsofen II und endlich das gewogene Chlorcalciumrohr C_4. Von hier geht die Rohrleitung zu einem Aspirator, der mit regulierbarer Geschwindigkeit die Gase durch das ganze System saugen kann.

Vom Ozonisator bis zu der Jodkaliumflasche J sind keinerlei Gummiverbindungen angebracht, da diese durch die geringsten Mengen von Ozon sofort völlig zerstört werden. Vielmehr sind alle Teile der Apparatur verschmolzen oder durch Glasschliffe verbunden unter Zuhilfenahme von Glasfedern an beweglichen Stellen. In der Figur sind die Schliffe mit Zahlen bezeichnet. Als Schmiermittel für die Hähne und Schliffe ist konzentrierte Schwefelsäure verwendet; Schliff 2 und 3 sind überhaupt nicht geschmiert. Soweit es zur Vermeidung von „schädlichem Raum“ nötig war, bestehen die Gasleitungsrohre aus Kapillaren.

---

[1]) Weigert, Z. f. Phys. Chem. 80, 84 (1912).

2. Gang eines Versuches.

Der Gang eines Versuches ist im einzelnen der folgende: Zunächst werden die Wasserstrahlpumpe zum Betrieb der Zirkuliervorrichtung in Gang gesetzt und die beiden CuO-Öfen langsam angeheizt. Dann wird mit Hilfe eines Gummisaugers die Quarzplatte Q herausgenommen, sorgfältig gereinigt und nach gleichmäßigem Befeuchten des Schliffs mit konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig wieder eingedrückt. Die Außenseite wird nochmals geputzt und mit einem kleinen, schräg darunter gehaltenen Spiegel auf ihre Sauberkeit geprüft[1]).

Nun wird Schliff 1 geschlossen, ebenso der Hahn H_6 an der Waschflasche W_1[2]). Der Dreiweghahn D_1 verbindet zunächst X mit der Atmosphäre (⊢). Inzwischen ist der CuO-Ofen I rotglühend geworden und der Elektrolysierstrom kann eingeschaltet werden. Der Hauptelektrolysierstrom für die fünf Zellen U_1 bis U_5 wurde stets auf 4 Amp. eingestellt (abzulesen an E_4), während der Elektrolysierstrom für die sechste Zelle U_6 zwischen 4,0 und 0,25 Amp. variiert und an E_5 abgelesen wurde. Zunächst mußte der Gasstrom mindestens 5 Minuten durch die ganze Apparatur hindurchströmen. Während dieser Zeit werden die Analysenapparate in Bereitschaft gesetzt. Die Absorptionsflasche J wird mit neutraler Jodkaliumlösung gefüllt, das Chlorcalciumrohr C_4 wird gewogen und angesetzt. Schliff 3 bleibt noch geöffnet. Der Aspirator wird mit Wasser gefüllt und auf die gewünschte Ausflußgeschwindigkeit eingestellt. Die Gaspipette P wird mit geöffneten Hähnen H_4 und H_5 bei 2 angesetzt und das Thermometer Th_1 daran gehängt. Der Dreiweghahn D_3 verbindet Bestrahlungsrohr und Gaspipette (⊥).

Nun wird der Motor des Turbinenunterbrechers mit einem Strom von 0,5 Amp. eingeschaltet sowie der Primärstrom des Induktoriums geschlossen und auf die gewünschte Stärke gebracht. Nachdem der nunmehr ozoni-

[1]) Während dieser Operationen mit der Quarzplatte ist die Lampe zurückgekippt und das Verbindungsstück heruntergelassen worden (vergl. Fig. 7 bei Weigert, Z. f. phys. Ch. 80, 74 (1912).

[2]) Derselbe muß, wenn kein Wasserstoff durch die Flasche strömt, geöffnet bleiben, weil sonst das Gas durch die Gummiverbindungen zwischen W_1 und U_6 hinausdiffundiert und die Säure der Waschflasche zurücksteigt.

sierte Gasstrom weitere fünf Minuten in die Luft getreten ist, wird D_1 so gestellt, daß der Strom B und P passiert (⊥). Nun müssen die Instrumente E_2, E_3, E_4 und E_5 dauernd kontrolliert und etwaige Stromschwankungen sofort mit Hilfe der zugehörigen Widerstände kompensiert werden. Es ist ferner darauf zu achten, daß die Zirkuliervorrichtung gut funktioniert, daß das Flüssigkeitsniveau auf beiden Seiten der Elektrolysierzellen gleich bleibt und daß die Gase die Waschflaschen W_1 und W_2 in ununterbrochenem, gleichmäßigem Strom passieren.

Nachdem etwa 2 Liter Gas die Gefäße durchströmt haben, was aus den elektrischen Daten leicht zu berechnen ist, wird die Füllung unterbrochen: D_1 wird auf Verbindung mit der Atmosphäre gestellt, so daß das Bestrahlungsrohr abgeschlossen ist, (⊢) dann wird H_4 und H_5 geschlossen, dann der Dreiweghahn D_3 so gedreht, daß er Pipette und Analysengefäße verbindet (⊤). Nun sind Hahn H_3 am Kompensationsgefäß zu schließen, sämtliche elektrischen Apparate auszuschalten und der CuO-Ofen I abzudrehen. Schließlich wird noch der Schliff 1 gelöst und der Hahn H_6 an der Waschflasche geöffnet.

Während dieser Operationen, die etwa $^1/_2$ Minute in Anspruch nehmen, hat sich das Manometer eingestellt, so daß die erste Ablesung gemacht werden kann. Gleichzeitig wird die Temperatur der beiden Thermometer Th_1 an der Gaspipette und Th_2 am Kompensationsgefäß sowie der Barometerstand notiert.

Jetzt ist zur Analyse des Anfangsgehaltes unseres Gasgemisches zu schreiten. Die Pipette ist bei 2 abzunehmen, dann sind die Rohrenden bis zu den Hähnen H_4 und H_5 mit einer Kapillare auszublasen, ebenso mit Hilfe eines angesetzten Gummischlauchs die Rohrstücke 2-D_3-3 und D_1-X-1. Nach Wiederansetzen der Pipette bei 2 wird der Aspirator in Gang gesetzt und, wenn Blasen durch den Jodkaliturm J hindurchzutreten beginnen, der Schliff 3 angesetzt. Nun wird der gesamte Inhalt der Pipette durch die Analysenapparatur gesaugt und mit zwei Litern Luft (die bei H_5 eintritt), nachgespült.

Unterdessen ist alle fünf Minuten der Stand des Manometers und des Thermometers Th_2 abzulesen. Ferner wird

inzwischen die Wasserkühlung der Lampe (in der Figur nicht besonders gezeichnet) aufgedreht und die Lampe gezündet. Nach anfänglichem Regulieren am Rheostat R_1 bleibt die Spannung der Lampe nach 10—15 Minuten bei ca. 65 Volt stationär. Die Stromstärke beträgt dann etwa 6 Amp. Das Manometer stellt sich auch bald konstant ein, oder zeigt höchstens einen sehr geringen Gang, herrührend von spontaner Zersetzung des noch unbestrahlten Ozons. Wenn also die Lampe stationär brennt, wird mit der Belichtung begonnen durch rasches Herausziehen der Blende Bl. Es werden Manometerablesungen gemacht nach 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120 Sekunden und gleichzeitig mit der letzten Ablesung wird wieder verdunkelt. Die Lampe wird ausgeschaltet, ihre Wasserkühlung abgedreht und zuerst eine Minute nach dem Verdunkeln, dann in Abständen von 5 und später von 10 Minuten regelmäßig der Stand des Manometers und des Thermometers Th_2 (am Kompensationsgefäß) abgelesen.

Währenddessen sind die zwei Liter Luft durch die Pipette gesaugt worden, und der Aspirator wird abgestellt. Man nimmt das Absorptionsgefäß J ab, entleert den Inhalt, säuert ihn mit wenig Schwefelsäure an und titriert das freigewordene Jod mit 0,1 oder 0,02n Thiosulfatlösung. Das neu gefüllte Gefäß und das inzwischen gewogene Chlorcalciumrohr C_4 werden wieder angesetzt. Wenn das Manometer einen konstanten Stand oder nur mehr einen minimalen Gang zeigt, wird der Aspirator wieder in Gang gebracht und der Dreiweghahn D_3 so gedreht, daß er J und Y verbindet (⊢—). Wenn der Apparat an allen Stellen dicht ist, muß jetzt das Manometer infolge der Saugwirkung des Aspirators langsam ansteigen. Nachdem man sich davon überzeugt hat, dreht man den Dreiweghahn D_1 so, daß er B mit der Atmosphäre verbindet (—|), und saugt jetzt das belichtete Gasgemisch und zwei Liter Luft als Nachspülung durch die Analysenapparate. Die Zirkulationsvorrichtung kann jetzt abgestellt werden. Nachdem nun die zwei Liter Luft hindurchgesaugt sind, wird auch der Aspirator abgestellt, das Chlorcalciumrohr C_4 wieder gewogen und der Inhalt von J angesäuert und titriert. Mit dem Abdrehen des Cu O-Ofens II ist dann der Versuch beendet.

3. Berechnung der Resultate.

Für die Berechnung der Resultate des Versuches ergeben sich einerseits analytische Daten in Gestalt der zur Titration verbrauchten Menge Thiosulfatlösung n_P und n_B, sowie der im Chlorcalciumrohr festgestellten Gewichtsmengen Wasser g_P und g_B, andererseits beobachtete Größen in Gestalt der Niveauänderung am Manometer dh sowie der Temperaturablesungen an der Pipette T_1, im Bestrahlungsrohr bei Beginn des Versuches T_2, und ebenda bei Schluß des Versuchs T_3. Um aus diesen Werten die für die weiteren Betrachtungen notwendigen Größen zu berechnen, wird folgendermaßen verfahren.

Gesucht sind zunächst:

1. Po_3, der Prozentgehalt des Bestrahlungsrohres an Ozon vor der Belichtung,
2. a, die Ozonmenge im Bestrahlungsrohr vor der Belichtung in ccm bei 0^0 und 760 mm,
3. b, dieselbe nach der Belichtung,
4. dO_3, die gesamte zerfallene Ozonmenge in ccm bei 0^0 und 760 mm,
5. dH_2, die gesamte verschwundene Wasserstoffmenge in ccm bei 0^0 und 760 mm.

1.) Der Wert von Po_3 berechnet sich nach dem Ansatz:

$$Po_3 = \frac{n_P \,.\, F \,.\, 22{,}4 \,.\, T_1 \,.\, 760 \,.\, 100}{2 \,.\, 273 \,.\, B \,.\, 141} = \frac{n_P \,.\, F \,.\, T_1 \,.\, 22{,}1}{B}$$

Hierbei bedeutet F die Normalität der Thiosulfatlösung, B den Barometerstand und 141 das Volumen der Gaspipette in ccm.

2.) Aus Po_3 ergibt sich a nach der Formel

$$a = Po_3 \frac{225 \,.\, 273}{100 \,.\, T_2} = \frac{Po_3}{T_2}\, 614$$

wobei 225 das Volumen des Bestrahlungsrohres in ccm ist.

3.) Aus der Analyse des Rohrinhalts folgt

$$b = \frac{n_B \,.\, F \,.\, 21{,}4}{2} = n_B \,.\, F \,.\, 11{,}2$$

4.) Die Gesamtabnahme des Ozonvolumens ergibt sich zu: $dO_3 = a - b$.

5.) Die Feststellung der verschwundenen Wasserstoffmenge erfolgt auf Grund der bereits weiter oben mitgeteilten Gleichungen durch die Formel

$$dH_2 = \frac{dO_3 - 2\,dv}{3}$$

Mit dv wird die Volumenänderung des Rohrinhaltes bezeichnet. Die numerische Ausrechnung dieser Größe geschieht aus der abgelesenen Manometerbewegung dh nach dem Ansatz:

$$\frac{dh \,.\, 1{,}84}{760 \,.\, 13{,}56} = \frac{dv \,.\, T_3}{225 \,.\, 273}$$

Daraus folgt:

$$dv = \frac{dh \,.\, 1{,}84 \,.\, 225 \,.\, 273}{T_3 \,.\, 760 \,.\, 13{,}56} = \frac{dh}{T_3}\ 109{,}7$$

Hierbei bedeutet 1,84 das spez. Gewicht der Schwefelsäure im Manometer und 13,56 das spez. Gewicht des Quecksilbers.

In zweiter Linie sind noch folgende Werte von Interesse:

6. c, die Wasserstoffmenge im Bestrahlungsrohr vor der Belichtung in ccm bei 0^0 und 760 mm.
7. d, dieselbe nach der Belichtung.
8. P_{H_2}, der Prozentgehalt des Bestrahlungsrohres Wasserstoff vor der Belichtung.

Sie berechnen sich aus den Wassergewichten g_P und g_B nach folgenden Gleichungen:

6.) $$c = \frac{g_P \,.\, 2 \,.\, 22400 \,.\, 225 \,.\, T_1}{18 \,.\, 2 \,.\, 141 \,.\, T_2} = g_P \,.\, 1990 \,.\, \frac{T_1}{T_2}$$

7.) $$d = g_B \frac{2 \,.\, 22400}{18 \,.\, 2} = g_B \,.\, 1240$$

8.) $$P_{H_2} = \frac{c \,.\, T_2 \,.\, 760 \,.\, 100}{273 \,.\, B \,.\, 225} =$$

$$\frac{g_P \,.\, 1990 \,.\, T_1 \,.\, T_2 \,.\, 760 \,.\, 100}{T_2 \,.\, 273 \,.\, B \,.\, 225} = g_P \frac{T_1 \,.\, 2460}{B}$$

Zur näheren Erläuterung dieser Angaben sei im Folgenden ein Versuch vorweggenommen und rechnerisch durchgeführt.

Der Versuch No. 59 (aus Tabelle 7 auf S. 33) wurde mit 4,0 Amp. Elektrolysierstrom für drei Hauptzellen und eine Nebenzelle durchgeführt. Der Wasserstoff der drei Hauptzellen wurde in die Luft geleitet. Nach dem FARADAYschen Gesetz beträgt danach die entwickelte Gasmenge ca 80 ccm pro Minute, und die Füllung mußte also 25 Minuten dauern, wenn mindestens 2 Liter Gas die Apparate passieren sollten. Das Induktorium wird mit einem Primärstrom von 3,5 Amp. betrieben, der Motor des Unterbrechers mit 0,5 Amp. Beginn der Füllung $10^h 05$, Ende derselben $10^h 30$.

Zeit	Temperatur des Zirkulierwassers	Manometer	Bemerkungen
10.30	20,0	30,34	Temp. d. Pipette 21,2° Barometerstand 753 mm
10.35	20,0	30,30	
10.40	20,1	30,28	
10.45	20,1	30,26	
15″		28,95	Bestrahlung (Lampe brennt mit ca. 65 Volt und 6,1 bis 6,0 Amp.)
30″		28,75	
45″		28,70	
60″		28,68	
90″		28,79	
10.47		28,95	Verdunklung
10.48	20,1	29,69	
10.50	20,1	29,74	
10.55	20,2	29,80	
11.00	20,2	29,83	
11.10	20,2	29,86	
11.20	20,2	29,87	
11.30	20,2	29,88	

Analysenbefunde: $n_P = 6{,}53$ ccm 0,101 n-Thiosulfatlösung
$n_B = 7{,}40$ „ „ „ „
$g_P = 0{,}0368$ g H_2O
$g_B = 0{,}0581$ g H_2O

Manometerveränderung von 10.30 bis 11.30:
$dh = 0{,}46$ cm

Berechnete Werte: $Po_3 = 5{,}70\,\%$
$a = 11{,}97$ ccm $b = 8{,}37$ ccm
$dO_3 = 3{,}60$ ccm $dv = 0{,}172$ ccm
$dH_2 = 1{,}09$ ccm $PH_2 = 35{,}3\,\%$
$c = 73{,}7$ ccm $d = 72{,}1$ ccm.

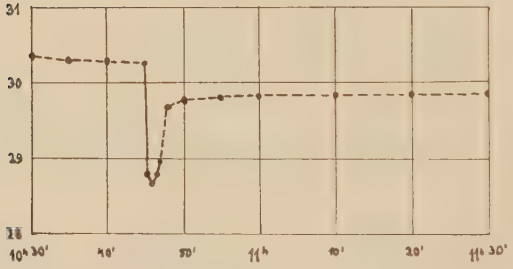


Fig. 2.
Graphische Darstellung des Versuchs No. 59.

Für die weiter unten wiedergegebenen Tabellen wurden dann noch einige weitere Größen berechnet, und zwar zunächst die Ozonmenge, die einfach in Sauerstoff zerfallen ist (dO_3I) und die zur Wasserbildung verbrauchte Menge Ozon (dO_3II). Letzteres ist naturgemäß gleich dH_2, ersteres ergibt sich aus der Differenz von dO_3 und dO_3II. Also in diesem Falle: $dO_3I = 2{,}51$, $dO_3II = 1{,}09$. Ferner wurde berechnet das Verhältnis $\frac{dO_3}{dO_3II}$, das sich bei dem vorliegenden Versuch zu 3,3 ergibt.

Zu diesen Zahlen sei noch folgendes bemerkt: Die erzielte Ozonkonzentration ist abhängig von der Geschwindigkeit des durch den Ozonisator strömenden Gas-

gemisches und von der Spannung des Sekundärstroms. Da diese elektrischen Daten trotz aller Regulierungsvorrichtungen noch immer eine gewisse Schwankung zeigten, und besonders der Ozonisator sehr ungleich arbeitete, so war es nicht möglich, willkürlich eine bestimmte Ozonkonzentration zu erzielen bzw. zu reproduzieren. Man konnte zwar auf Grund empirischer Schätzung aus den vorhergehenden Versuchen die ungefähre Konzentration berechnen und danach die elektrischen Daten wählen, blieb aber bezüglich des genauen Ozonwertes dem Zufall überlassen. Zu den Bewegungen des Manometers muß gesagt werden, daß die am Anfang vor der Bestrahlung auftretende Dilatation im Ansteigen der Temperatur des Rohres und in spontaner Dunkelzersetzung des Ozons begründet scheint. Wenn bei der Belichtung das Gemisch sich erst sehr stark ausdehnt, um dann wieder eine kleine Kontraktion zu erfahren[1]), so ist dies auf die anfängliche Erwärmung durch die Strahlen der Lampe und die nicht unbeträchtliche Reaktionswärme zurückzuführen.

Es mag auffallen, daß die aus g_P und g_B berechneten Wasserstoffwerte oft keine befriedigende Uebereinstimmung zeigen und besonders die Größen von P_{H_2} nicht mit den auf Grund des FARADAYschen Gesetzes berechneten Werten im Einklang stehen. Dies hat seinen Grund einerseits in der eine erhebliche Fehlerquelle darstellenden Notwendigkeit, den Inhalt zweier verschiedener Gefäße zur Bestimmung zu benutzen, andererseits in den rein analytischen Fehlern der Wasserbestimmung im CuO-Ofen, die bei den geringeren Wasserstoffkonzentrationen schon merklich ins Gewicht fallen können.

Die Quarzlampe brannte bei allen Versuchen mit ungefähr 65 Volt und 6,0 Amp. Da die Strahlen zwischen Lampe und Quarzplatte eine Luftschicht von einigen Zentimetern zu passieren hatten, so wurden die von Sauerstoff absorbierbaren Strahlen bereits herausfiltriert, und es kam nur mehr die Gruppe der von Ozon absorbierbaren Strahlen der Wellenlänge um 258 μμ zur Wirkung, und eine störende Ozonisierung des Sauerstoffs, der bei 200 μμ absorbiert, war nicht zu befürchten, wie auch durch Kontrollversuche bestätigt wurde.

---

[1]) Vergl. d. graph. Darstellung des Versuchs in Fig. 2.

4. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

In den nun folgenden Tabellen sind nicht mehr die direkten Analysenresultate, sondern nur die daraus in der oben angegebenen Weise berechneten Werte eingetragen. Die Versuche sind in jeder Tabelle nach zunehmenden Anfangskonzentrationen des Ozons angeordnet. Die Nummern entsprechen der zeitlichen Reihenfolge der Versuche.

Es wurden im Ganzen acht verschiedene Versuchs-Serien angestellt, die in der nachfolgenden

Uebersicht

zusammengestellt sind.

Serie No.	Zahl d. Vers.	Stromstärke zur Elektrolyse für O_2	Stromstärke zur Elektrolyse für H_2	Menge d. pro Min. entw. Gase in ccm O_2	Menge d. pro Min. entw. Gase in ccm H_2	Prozent H_2
I	2	in 5 Zellen 4,0		66,0	0,0	0,0
II	1	in 5 Zellen 4,0 in 1 Zelle 0,25	in 1 Zelle 0,25	66,0 0,83	1,65[1]	2,41
III	9	in 5 Zellen 4,0 in 1 Zelle 0,5	in 1 Zelle 0,5	66,0 1,65	3,3[1]	4,65
IV	8	in 5 Zellen 4,0 in 1 Zelle 1,0	in 1 Zelle 1,0	66,0 3,3	6,6	8,70
V	19	in 5 Zellen 4,0 in 1 Zelle 2,0	in 1 Zelle 2,0	66,0 6,6	13,2	15,40
VI	13	in 5 Zellen 4,0 in 1 Zelle 4,0	in 1 Zelle 4,0	66,0 13,2	26,4	25,0
VII	7	in 3 Zellen 4,0 in 1 Zelle 4,0	in 1 Zelle 4,0	39,6 13,2	26,4	33,3
VIII	13	in 6 Zellen 4,0	in 6 Zellen 4,0	79,2	158,4	66,6

Variiert wurde in jeder Versuchsreihe der Grad der Ozonisierung des Sauerstoffs, bei zwei Versuchen der Reihe VI auch die Temperatur. Ein Versuch der Reihe V wurde ohne Bestrahlung als Dunkelversuch durchgeführt.

[1]) Vgl. Anm. S. 16.

Die Resultate der einzelnen Versuchsreihen sind in je einer Tabelle[1]) zusammengefaßt. Die einzelnen Spalten bedeuten:

Spalte 1: Nummer des Versuchs.

„ 2: Po_3, Prozentgehalt des Gases an O_3 vor der Belichtung.

„ 3: P_{H_2}, Prozentgehalt des Gases an H_2 vor der Belichtung.

„ 4: t, mittl. Temp. des Bestrahlungsraumes $\frac{T_2 + T_3}{2}$

„ 5: B, Barometerstand bei der Füllung.

„ 6: a, Ozonmenge im Bestrahlungsrohr vor der Belichtung, aus der Pipettenanalyse berechnet in ccm (0^0 760 mm)

„ 7: b, Ozonmenge im Bestrahlungsrohr nach d. Belichtung, aus der Gefäßanalyse berechnet in ccm (0^0 760 mm).

„ 8: a b — dO_3, Gesamtozonabnahme während der Belichtung von 2 Minuten.

„ 9: c, Wasserstoffmenge im Bestrahlungsraum vor der Belichtung aus der Pipettenanalyse berechnet in ccm (0^0 760 mm).

„ 10: d, Wasserstoffmenge im Bestrahlungsraum nach der Belichtung aus der Gefäßanalyse berechnet in ccm (0^0 760 mm).

„ 11: dh, Niveauänderung des Manometers in cm Schwefelsäure.

„ 12: dv, Volumenänderung des Gefäßinhalts in ccm (0^0 760 mm) Dilatation = +, Kontraktion = —

„ 13: dO_3 I, Menge des auf Grund der Reaktion $2O_3 - 3O_2$ verschwundenen Ozons in ccm (0^0 760 mm)

„ 14: dO_3 II = dH_2, Menge des auf Grund der Reaktion $O_3 + H_2 - H_2O + O_2$ verschwundenen Ozons bzw. Wasserstoffs in ccm (0^0 760 mm)

„ 15: Verhältnis von Spalte 8 zu Spalte 14.

„ 16: Bemerkungen.

In den Tabellen sind die für die spätere Verwertung der Versuchsergebnisse wichtigsten Daten stark umrahmt.

[1]) Die Nummern der Tabellen entsprechen den römischen Ziffern in der Uebersicht auf S. 26.

1 No.	2 P_{O_3} %	3 P_{H_2} %	4 t °	5 B mm	6 a ccm	7 b ccm	8 a—b ccm	9 c ccm	10 d ccm	11 dh cm	12 dv ccm	13 dO_3 I ccm	14 dO_3 II $= dH_2$ ccm	15 $\frac{dO_3}{dO_3\,II}$	16 Bem.
55	6,24	0,0	19,0	765	13,12	12,72	0,40	—	—	+0,60	+0,23	0,45[1]	—	—	
46	6,60	0,0	18,9	773	13,90	14,32	(—0,42)	—	—	+1,13	+0,43	0,85[1]	—	—	

Tabelle 1.

Theoretische Wasserstoff-Konzentration 0,0%.

1 No.	2 P_{O_3} %	3 P_{H_2} %	4 t °	5 B mm	6 a ccm	7 b ccm	8 a—b ccm	9 c ccm	10 d ccm	11 dh cm	12 dv ccm	13 dO_3 I ccm	14 dO_3 II $= dH_2$ ccm	15 $\frac{dO_3}{dO_3\,II}$	16 Bem.
57	6,14	0,96	20,6	762	12,83	11,40	1,43	2,0	3,62	+1,88	+0,70	1,42	0,009	158,0	

Tabelle 2.

Theoretische Wasserstoff-Konzentration 2,4%.

[1]) Das Volumen des verschwindenden Ozons wurde in diesen Versuchen aus der Dilatation des Gefäßinhalts berechnet (vergl. Weigert, Z. phys. Ch. 80, 89 (1912) ohne Verwendung der Analysen-Resultate der beiden Gefäße. Die Berechnung solch kleiner Differenzen ist bei relativ großen Werten von a und b mit erheblicher Unsicherheit verbunden (vergl. die Bemerkungen S. 25 Mitte).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
No.	Po_3	P_{H_2}	t	B	a	b	a—b	c	d	dh	dv	dO_3 I	dO_3 II / dH_2	$\frac{dO_3}{dO_3 II}$	Bem.
	%	%	°	mm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	cm	ccm	ccm	ccm		
52	1,28	—	19,0	765	2,68	2,20	0,48	—	—	+ 0,04	+ 0,015	0,33	0,15	3,2	
51	3,27	3.12	20,2	765	6,82	4,88	1,94	6,6	9,7	+ 1,35	+ 0,506	1,63	0,31	6,3	
54	3,56	4,20	20,0	767	7,45	4,64	2,81	8,8	10,5	+ 1,04	+ 0,390	2,13	0,68	4,1	
47	4,22	4,04	18,8	772	8,87	4,98	3,89	8,6	7,6	+ 1,04	+ 0,391	2,85	1,04	3,7	
53	4,41	—	19,4	771	9,25	8,59	0,66	—	7,1	+ 1,60	+ 0,601	—	—	—	
49	4,71	3,96	20,0	769	9,87	7,92	1,95	8,42	9,6	+ 1,66	+ 0,622	1,72	0,24	8,3	
60	6,88	3,67	20,6	752	14,38	12,69	1,69	7,6	—	+ 2,42	+ 0,906	—	—	—	
50	8,34	5,53	18,8	766	17,51	15,82	1,69	11,8	8,7	+ 2,32	+ 0,875	—	—	—	
48	10,05	3,56	19,2	771	21,02	17,72	3,30	7,6	—	+ 2,48	+ 0,932	2,82	0,48	6,9	

Tabelle 3.
Theoretische Wasserstoff-Konzentration 4,7 %

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
No.	P_{O_3} %	P_{H_2} %	t °	B mm	a ccm	b ccm	a—b ccm	c ccm	d ccm	dh cm	dv ccm	dO_3 I ccm	dO_3 II $= dH_2$ ccm	$\frac{dO_3}{dO_3\ II}$	Bem.
43	0,26	8,65	20,6	770	0,54	0,34	0,20	18,4	18,6	— 0,31	— 0,115	0,06	0,14	1,5	
62	0,56	7,45	20,3	759	1,17	0,85	0,32	15,3	19,6	— 0,33	— 0,124	0,16	0,16	2,1	
45	0,73	8,62	19,0	769	1,53	0,95	0,58	18,5	19,8	— 0,25	— 0,094	0,32	0,26	2,3	
41	1,45	8,92	20,7	772	3,04	2,26	0,78	19,1	19,5	+ 0,14	+ 0,052	0,56	0,23	3,5	
42	3,00	6,90	19,9	772	6,31	5,03	1,28	14,8	19,6	+ 1,67	+ 0,625	1,27	0,01	128	
40	3,18	8,05	20,8	777	6,65	4,81	1,84	17,3	20,9	+ 1,85	+ 0,690	1,69	0,15	12,3	
61	6,63	8,35	20,6	755	13,88	10,33	3,55	17,4	20,2	+ 2,46	+ 0,920	2,98	0,57	6,2	
44	7,95	6,80	19,3	768	16,70	12,34	4,38	14,5	20,1	+ 3,28	+ 1,230	3,75	0,63	6,9	

Tabelle 4.
Theoretische Wasserstoff-Konzentration 8,7 %.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
No.	Po_3	P_{H_2}	t	B	a	b	a—b= dO_3	c	d	dh	dv	dO_3 I	dO_3II — dH_2	$\frac{dO_3}{dO_3 II}$	Bem.
	%	%	°	mm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	cm	ccm	ccm	ccm	ccm	
33	0,36	15,9	19,9	762	0,76	0,52	0,24	33,6	35,1	— 0,60	— 0,225	0,01	0,23	1,0	
27	1,18	16,4	15,7	769	2,51	1,87	0,64	35,6	36,2	— 0,48	— 0,182	0,31	0,33	1,9	
24	2,00	15,1	17,8	768	4,23	3,58	0,65	32,5	35,3	— 0,25	— 0,094	0,36	0,29	2,2	
25	2,58	15,6	16,5	771	5,46	4,58	0,88	33,8	34,6	+ 0,25	+ 0,094	0,65	0,23	3,8	
26	2,84	14,6	17,6	771	5,99	4,13	1,86	30,8	32,1	+ 0,18	+ 0,068	1,62	0,24	7,7	
23	3,12	16,0	20,2	751	6,54	4,32	2,22	33,5	35,2	0,00	0,000	1,48	0,74	3,0	
34	3,35	16,1	20,9	764	7,01	5,42	1.59	34,1	35,5	+ 0,72	+ 0,270	1,24	0,35	4,6	
28	3,41	18,0	17,8	768	7,21	5,29	1,92	38,8	35,0	+ 0,42	+ 0,158	1,40	0,52	3,7	
31	3,87	—	17,9	757	8,20	6.45	1,75	—	—	+ 1,10	+ 0,410	1,44	0,31	5,6	
32	4,00	17,4	18,3	762	8,43	6,00	2,43	37,0	33,8	+ 0,80	+ 0,302	1,82	0,61	4,0	
22	4,98	18,1	19,8	755	10,45	8,05	2,40	37,0	35,9	+ 1,20	+ 0,450	1,97	0,43	5,6	
30	5,29	16,9	17,6	758	11,18	7,80	3,38	36,0	35,5	+ 1,14	+ 0,431	2,54	0,84	4,0	
37	5,43	17,2	20,6	763	11,37	8,32	3,05	36,3	35,6	+ 1,18	+ 0,440	2,32	0,72	4,3	
56	5,70	15,7	20,8	764	11,95	8,08	3,87	32,3	35,1	+ 1,81	+ 0,676	3,03	0.84	4,6	
35	6,06	17,2	21,1	762	12,68	9,16	3,52	36,2	36,3	+ 2,02	+ 0,750	2,85	0,67	5,3	
36	7,50	14,5	20,2	764	15,69	11,00	4,69	30,6	31,5	+ 2,28	+ 0,850	3,69	1,00	4,7	
38	8,06	18,7	19,3	775	16,92	12,20	4,72	38,5	46,7	+ 2,47	+ 0,925	3,76	0,96	4,9	
29	8,32	15,9	16,3	749	17,65	13,40	4,25	33,4	32,8	+ 2,62	+ 0,990	3,49	0,76	5,6	
39	4,86	15,9	19,9	774	10,20	10,45	(—0,25)	34,2	36,0	— 0,05	— 0,019	—	—	—	[1]

Tabelle 5.

Theoretische Wasserstoff-Konzentration 15,4%.

[1] Dunkelversuch.

1 No.	2 P_{O_3} %	3 P_{H_2} %	4 t °	5 B mm	6 a ccm	7 b ccm	8 a—b = dO_3 ccm	9 c ccm	10 d ccm	11 dh cm	12 dv ccm	13 dO_3 I ccm	14 dO_3II = dH_2 ccm	15 $\frac{dO_3}{dO_3\,II}$	16 Bem.
64	0,59	21,1	18,4	762	1,23	0,69	0,54	44,8	50,8	— 0,70	— 0,263	0,19	0,35	1,5	
21	1,51	—	18,5	751	3,20	2,02	1,18	—	—	— 1,00	— 0,380	0,53	0,65	1,8	
14	2,13	26,8	20,3	750	4,45	2,75	1,70	55,3	55,6	— 0,40	— 0,150	1,03	0,67	2,6	
19	2,50	26,5	19,0	758	5,28	3,06	2,22	56,0	53,4	— 0,75	— 0,280	1,29	0,93	2,4	
15	2,58	26,8	19,2	752	5,46	2,96	2,50	56,2	55,6	— 0,65	— 0,240	1,51	0,99	2,5	
65	3,73	25,8	20,0	761	7,81	5,21	2,60	54,2	54,7	— 0,13	— 0,049	1,70	0,90	2,9	
58	4,84	24,7	20,0	760	10,12	6,58	3,54	51,8	55,0	+ 0,37	+ 0,137	2,45	1,09	3,3	
20	6,17	25,5	18,2	753	13,07	9,37	3,70	53,7	54,1	+ 1,15	+ 0,430	2,75	0,95	3,9	
67	6,45	24,8	20,1	763	13,50	10,08	3,42	48,8	52,6	+ 1,11	+ 0,416	2,56	0,86	3.9	
70	7,40	25,7	21,3	759	15,45	11,65	3,80	53,8	55,7	+ 1,47	+ 0,548	2,87	0,93	4,0	
63	7,77	26,6	18,3	764	16,36	12,48	3,88	56,7	56,8	+ 1,89	+ 0,714	3,06	0.82	4,7	
71	3,64	25,5	0,9	767	8,16	6,37	1,79	58,2	65,3	0,00	0,000	1,20	0,60	3,0	[1]
72	6,00	26,4	1,1	767	13,42	10,95	2,47	59,6	59,7	+ 1,42	+ 0,570	1,99	0,48	5,2	[1]

Tabelle 6.

Theoretische Wasserstoff-Konzentration 25,0%.

[1]) Kühlung mit Eiswasser.

1 No.	2 Po_3 %	3 P_{H_2} %	4 t °	5 B mm	6 a ccm	7 b ccm	8 a—b = dO_3 ccm	9 c ccm	10 d ccm	11 dh cm	12 dv ccm	13 dO_3 I ccm	14 dO_3II = dH_2 ccm	15 $\frac{dO_3}{dO_3\,II}$	16 Bem.
68	0,92	29,9	21,2	765	1,92	1,15	0,77	63,2	70,1	— 1,26	— 0,470	0,20	0,57	1,3	
16	2,29	34,9	18,6	763	4,83	3,00	1,83	74,2	73,3	— 1,13	— 0,420	0,96	0,89	2,1	
69	3,01	30,8	21,0	757	6,30	3,70	2,60	69,0	71,0	— 1,14	— 0,425	1,45	1,15	2,3	
66	3,97	33,1	20,7	763	8,30	5,54	2,76	69,8	70,0	— 0,71	— 0,265	1,66	1,10	2,5	
17	4,32	34,8	20,2	764	9,05	5,83	3,22	73,8	74,1	— 0,25	— 0,093	2,08	1,14	2,8	
59	5,70	35,3	20,1	753	11,97	8,37	3,60	73,7	72,1	+ 0,46	+ 0,172	2,51	1,09	3,3	
18	6,61	36,2	20,0	766	12,83	8,50	4,33	76,9	73,4	+ 0,60	+ 0,220	3,03	1,30	3,4	

Tabelle 7

Theoretische Wasserstoff-Konzentration 33,3 %.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
No.	Po_3	P_{H_2}	t	B	a	b	a—b = dO_3	c	d	dh	dv	dO_3 I	dO_3II = dH_2	$\frac{dO_3}{dO_3 II}$	Bem.
	%	%	°	mm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	cm	ccm	ccm	ccm		
12	0,11	[1]	22		0,24	0,12	0,12	[1]	[1]	— 0,35	— 0,13	(— 0,01)	0,13	0,9	
11	0,19		22		0,39	0,23	0,16			— 0,75	— 0,28	(— 0,08)	0,24	0,7	
7	0,20		22		0,42	0,25	0,17			— 0,55	0,20	(— 0,02)	0,19	0,9	
5	0,48		24		1,00	0,53	0,47			— 1,45	— 0,53	(— 0,04)	0,51	0,9	
10	0,57		24		1,17	0,67	0,50			— 1,05	— 0,39	0,07	0,43	1,2	
6	0,62		25	751	1,28	0,59	0,69			— 1,40	— 0,51	0,12	0,57	1,2	
8	0,79		22		1,64	1,09	0,55			— 1,65	— 0,61	(— 0,04)	0,59	0,9	
3	1,23		26		2,53	1,42	1,11			— 2,20	— 0,81	0,20	0,91	1,2	
9	1,25		24		2,59	1,51	1,08			— 2,05	— 0,76	0,21	0,87	1,2	
1	1,29		24	764	2,67	1,41	1,26			— 2,25	— 0,83	0,29	0,97	1,3	
4	1,61		25	767	3,32	1,88	1,44			— 2,40	— 0,88	0,37	1,07	1,3	
13	1,87		19	759	3,96	2,39	1,57			— 2,70	— 1,01	0,37	1,20	1,3	
2	2,47		24	767	5,10	2,83	2,27			— 2,95	— 1,09	0,79	1,48	1,5	

Tabelle 8.

Theoretische Wasserstoff-Konzentration 66,6%.

[1]) Bei den Versuchen 1 bis 13 ist die analyt. Bestimmung des Wasserstoffgehalts unterlassen worden, da aequivalente Mengen der beiden Gase verwendet wurden.

5. Diskussion der Versuchsergebnisse.

a) Einfluß der Ozonmenge auf die Volumenänderung.

Am übersichtlichsten dürften sich die in vorstehenden Tabellen aufgeführten Versuche auf graphischem Wege darstellen lassen. Hierbei spielt die geeignete Wahl der Koordinaten eine große Rolle. Nun können die Resultate der vorliegenden Versuche durch hauptsächlich zwei Fehlerquellen beeinflußt werden. Die eine ist photochemischer Natur und liegt in den nicht vollständig reproduzierbaren ultravioletten Strahlungen der Lampe, die andere beruht, wie bereits früher betont wurde, auf der Analysenmethode bzw. den möglichen Abweichungen im Gehalt der Pipette und des Bestrahlungsrohres. Wenn wir die zweite Fehlerquelle ausschalten, dadurch daß wir zunächst nur Vorgänge im Bestrahlungsraume selbst einer Betrachtung unterziehen, so ist es möglich, die photochemische Reproduzierbarkeit zu prüfen. Wir nehmen also für die nachfolgend wiedergegebenen Diagramme als Abszisse die nach der Belichtung im Bestrahlungsgefäß noch vorhandene Ozonmenge b und als Ordinate die aus den Angaben des Manometers berechnete Volumenveränderung dv. Die Diagramme ergeben lediglich eine graphische Übersicht und stellen nicht etwa das quantitative Ergebnis der Versuche dar, da aus den beiden Daten b und dv infolge des Hinzutretens der Wasserbildung nicht wie bei der Ozonzersetzung allein[1]) der ganze Verlauf des Versuches berechnet werden kann. Indessen dürfte die Volumenänderung kontinuierlich mit der Ozonabnahme in Zusammenhang stehen. Abweichungen von einem kontinuierlichen Verlauf müssen demnach auf photochemische Einflüsse zurückgeführt werden. Diese Fehler können bei einer so starken unabgeblendeten ultravioletten Strahlungsquelle, wie die zu dieser Untersuchung benutzte, leicht erhebliche Dimensionen annehmen. Auch ganz geringe Verunreinigungen der Eintritts-Quarzplatte spielen hierbei eine große Rolle.

Es folgen nunmehr die Diagramme (Figuren 3 bis 9), in denen die Beziehungen zwischen der Ozonmenge und der Volumenveränderung graphisch dargestellt sind.

---

[1]) Weigert, Zeitsch. f. phys. Chem. 80, 86 (1912).

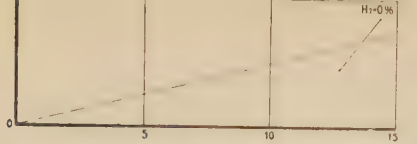


Fig. 3.

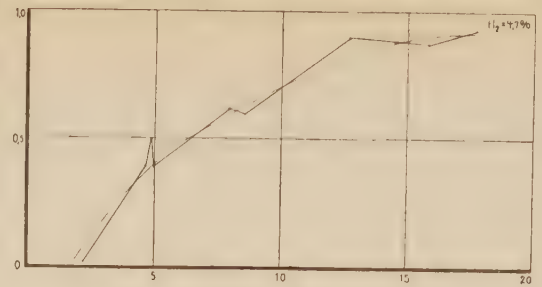


Fig. 4.

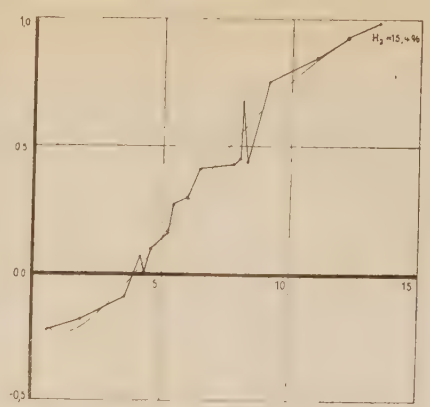


Fig. 6.

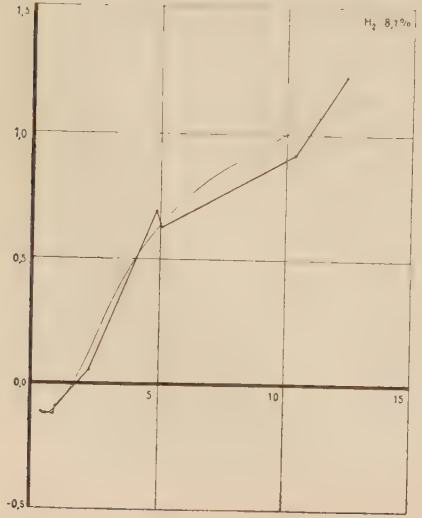


Fig. 5.

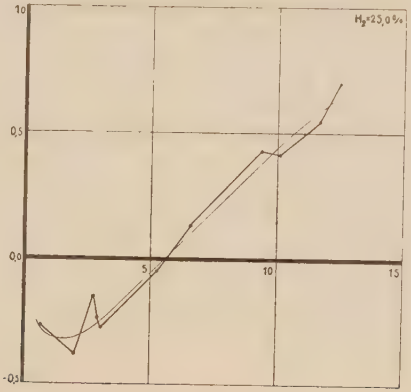


Fig. 7.

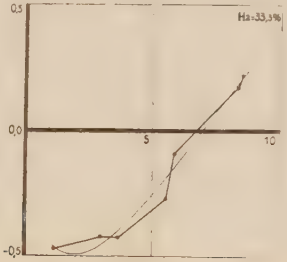


Fig. 8.

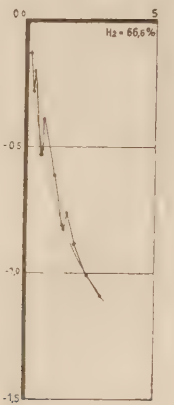


Fig. 9.

Aus den Diagrammen ist zu ersehen, daß die einzelnen Punkte, die zu einer Versuchsserie gehören, keineswegs durch eine glatte Kurve verbunden werden können. Die Verbindung ergibt vielmehr eine zickzackförmige Linie. Es ist dies eine Folge der unvollkommenen Reproduzierbarkeit der Bestrahlungsverhältnisse, wie sie sich aus den Erfahrungen bei der Ozonzersetzung in den Versuchen WEIGERT's[1]) voraussehen ließ. Trotzdem ist die Anzahl der Versuche so groß, daß sich der allgemeine Verlauf der Erscheinung durch eine eingezeichnete Kurve andeuten läßt. Zu verschiedenen Zeiten angestellte Versuche verhalten sich gleichartig und beweisen so ihre Reproduzierbarkeit.[2])

In der Figur 3, in welcher die beiden Versuche ohne Wasserstoffzusatz eingetragen sind, ist dafür eine durch den Null-Punkt des Koordinatensystems gehende Gerade eingetragen. Diese Versuche sind analog wie die von WEIGERT ausgeführt. Aus diesen ging hervor, daß unter den vorhandenen Versuchsbedingungen die pro Zeiteinheit zersetzte Ozonmenge proportional der Ozonkonzentration ist. Der Verlauf der Erscheinung wird daher in diesem Fall durch eine Gerade angegeben.

Die Schnittpunkte der in den Diagrammen Fig. 3 bis 9 eingezeichneten mittleren Kurven mit der Senkrechten für b = 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13 ccm sind zur Übersicht in der nachstehenden Tabelle 9 eingetragen.

b	$H_2 =$ 66,6 %	$H_2 —$ 33,3 %	H_2 25,0 %	$H_2 —$ 15,4 %	$H_2 =$ 8,7 %	$H_2 =$ 4,7 %	$H_2 —$ 2,4 %	$H_2 —$ 0,0 %
1	— 0,68	— 0,44	— 0,30	— 0,24	— 0,10	— 0,01		+ 0,02
3	— 1,10	— 0,45	— 0,25	— 0,12	+ 0,30	+ 0,20		+ 0,07
5		— 0,24	— 0,05	+ 0,14	+ 0,63	+ 0,41		+ 0,12
7		+ 0,01	+ 0,14	+ 0,42	+ 0,82	+ 0,55		+ 0,17
9		+ 0,26	+ 0,35	+ 0,65	+ 0,95	+ 0,67		+ 0,22
11			+ 0,54	+ 0,84	+ 1,05	+ 0,77	+ 0,70[3])	+ 0,27
13			+ 0,68	+ 0,97	+ 1,14	+ 0,85		+ 0,32

Tabelle 9.

Volumenveränderung bei den verschiedenen Ozonmengen und Wasserstoff-Konzentrationen.

[1]) Weigert, Z. f. phys. Chem. 80, 94 (1912).

[2]) Vergl. in Tabelle V: No. 22 und 30, in Tabelle VI: No. 19 und 15, No. 20 und 57.

[3]) Einzelwert aus Tabelle 2 übernommen.

Zum Vergleich sind in dem nachstehenden Diagramm. (Fig. 10) alle sieben Kurven gemeinsam eingetragen. Bei Betrachtung dieser Kurvenschar ist zu ersehen, daß die Kontraktion bei 66% Wasserstoff mit zunehmender Ozonmenge immer mehr wächst. Es ist erlaubt, die Kurve nach dem Null-Punkt des Koordinaten-Systems auszuziehen, da bei Abwesenheit von Ozon auch keine meßbare Volumenveränderung stattfinden kann. Da dieselbe Ueberlegung aber auch für alle anderen Wasserstoff-Konzentrationen gilt, so erscheint es berechtigt, die übrigen Kurven ebenfalls zum Nullpunkt zu verlängern (in der Figur punktiert). Die Kurven verlaufen also durch ein Minimum, d. h. bei konstanter Wasserstoffkonzentration findet bei allmählichem Zunehmen der Ozonmenge zunächst eine wachsende Volumen-Kontraktion statt, die aber bald wieder abnimmt, um bei höheren Ozonmengen in eine Dilatation überzugehen.

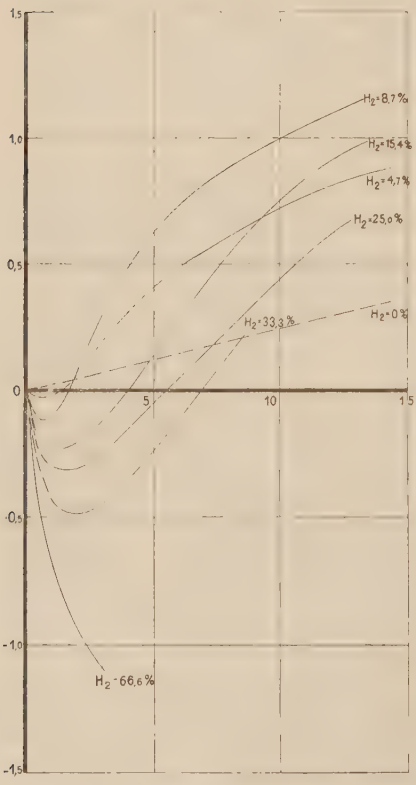


Fig. 10.

Wenn man die Kurven für einen Gehalt von 66% bis 8% verfolgt, so beobachtet man, daß das Minimum bei umso kleineren Ozonmengen liegt und einer umso geringeren Kontraktion entspricht, je kleiner die zur Verfügung stehende Wasserstoffmenge ist. Diese Erscheinung besagt schon qualitativ, daß bei relativ großem Wasserstoffüberschuß gegenüber der vorhandenen Ozonmenge die mit einer Kontraktion verbundene Gleichung II

$$O_3 + H_2 = H_2O + O_2$$

überwiegt, während bei wachsender Ozonmenge

der mit Dilatation verbundene Vorgang I

$$2\,O_3 = 3\,O_2$$

mehr in den Vordergrund tritt. Beim Schnittpunkt der Kurven mit der Abszissenachse kompensiert die Dilatation gerade die Kontraktion, eine Erscheinung, die dann eintritt, wenn sich von drei Molekülen Ozon zwei nach der Gleichung I und eines nach der Gleichung II zersetzen. Die zu diesen Fällen gehörigen Konzentrationen und Mengen Wasserstoff sowie die nach der photochemischen Reaktion übrig bleibenden Ozonmengen (b) sind in folgender Tabelle eingetragen:

$\%H_2 = P_{H_2}$	8,7	15,4	25,0	33,3
ccm $H_2 = d$	19	35	55	71
ccm $O_3 = b$	1,7	4,0	5,5	6,9
$\frac{H_2}{O_3}$	11	9	10	10

Tabelle 10.

Das in der letzten Zeile eingetragene Verhältnis von Ozon und Wasserstoff ist, wie man sieht, praktisch gleich, und auch für die Lage des Minimums geht eine ähnliche Beziehung aus den Diagrammen hervor, so daß man die vier Kurven im Anfang als identisch bis auf den Maßstab des Koordinatensystems betrachten kann.

Bei 66 % H_2 ließ sich die Erscheinung nicht bis zu genügend hohen Ozonkonzentrationen verfolgen, um die Lage des Minimums oder gar die Volumen-Kontraktion 0 festzulegen.

Bei 4 % H_2 und noch mehr bei dem reinen Ozon-Sauerstoff-Gemisch ist die Dilatation schwächer als in wasserstoffreichen Gemischen, und die Kurven hierfür schneiden die vorher besprochenen.

b) Einfluß der Ozonmenge auf den photochemischen Verlauf der beiden Reaktionen.

Um aus den Resultaten der vorliegenden Untersuchung nun auch quantitative Schlüsse auf die Beteiligung der beiden Reaktionen

$$2\,O_3 = 3\,O_2 \qquad \text{und}$$
$$O_3 + H_2 = H_2O + O_2$$

an dem photochemischen Gesamtvorgang ziehen zu können, ergibt sich die Notwendigkeit, auch die analytischen Daten, die durch die Gehaltsbestimmung der Gaspipette gewonnen sind, einer Betrachtung zu unterziehen. Die hierzu nötigen Rechenoperationen sind bereits Seite 21 ff. beschrieben.

Bei der graphischen Darstellung auch dieser Ergebnisse ist die Auswahl geeigneter Koordinaten von Wichtigkeit. Wir müssen hierbei berücksichtigen, daß während der Dauer eines Versuches der Ozongehalt des Bestrahlungsraumes stark abnimmt, und zwar verschwindet im Laufe der zwei Minuten bis zu 50 % der anfangs vorhandenen Ozonmenge. Daher ist es nicht gut möglich, die Reaktionsgeschwindigkeit der Versuche auf eine bestimmte Ozonkonzentration zu beziehen. Nun ist der Wert b, die Ozonmenge im Bestrahlungsrohr nach Schluß des Versuches, wie bereits hervorgehoben worden ist, von den beträchtlichen Fehlerquellen der doppelten Analyse frei, so daß es von Vorteil erscheint, wie in den früheren Diagrammen, auch jetzt die Reaktionsgeschwindigkeiten auf diese Größe zu beziehen. Würde man die Anfangskonzentration a oder einen berechneten Mittelwert zwischen a und b als Koordinate wählen, so kämen in die Lage eines Diagrammpunktes die in der kleinen Differenz zweier großer Zahlen recht merklich werdenden Fehler zweifach hinein, nämlich in horizontaler und in vertikaler Richtung.

In den nachfolgend wiedergegebenen Diagrammen (Fig. 11 bis 15) ist also wieder die Größe b als Abszisse aufgetragen. In Richtung der Ordinate sind aus den Tabellen 4—8[1]) oben die Werte für dO_3 I mit Punkten, unten die Werte für dO_3 II = dH_2 mit Kreuzchen eingetragen. Die

[1]) Die Versuche der Tabelle 2 und 3 waren aus der auf Seite 25 Mitte und in der Anmerkung zur Tabelle 1 erwähnten Gründen nicht sicher genug, um die Erscheinung in einwandfreier Weise darstellen zu können. Sie werden daher bei der weiteren Diskussion nicht mehr berücksichtigt.

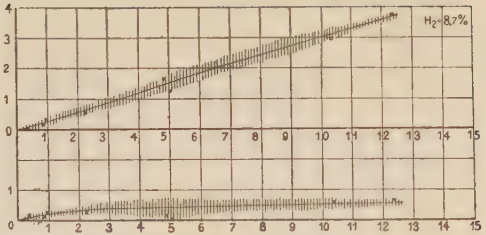


Fig. 11.

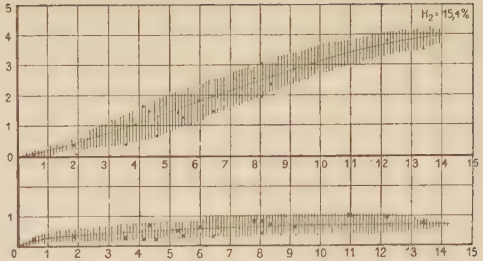


Fig. 12.

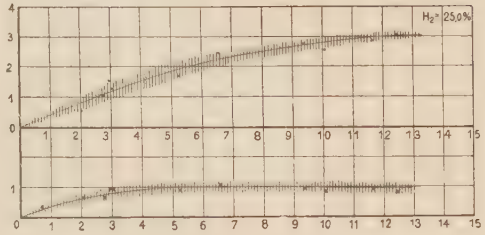


Fig. 13.

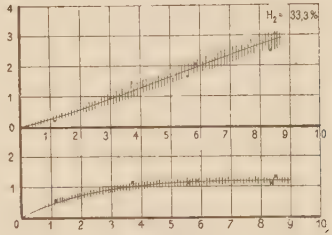


Fig. 14.

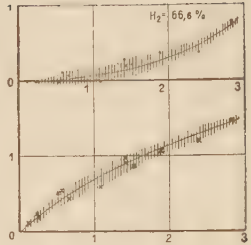


Fig. 15.

Uebereinstimmung untereinander ist infolge des Zusammentreffens der erwähnten Fehlerquellen nur unvollkommen. Jedoch ist der Verlauf der Erscheinung dennoch deutlich zu verfolgen. Die einzelnen Punkte liegen innerhalb eines mehr oder weniger großen Streuungsgebietes, dessen Ausdehnung in den Diagrammen durch Schraffierung gekennzeichnet ist. Der wahrscheinlichste Verlauf der Kurve selbst ist in der Mitte des Streuungsgebietes zu suchen und durch eine Linie angedeutet. Figur 15 ist in einem $2^1/_2$ mal größeren Maßstabe gezeichnet als die übrigen.

Es liegt in der Natur der Versuchsanordnung, daß die Ozonkonzentrationen bei niedrigem Wasserstoffgehalt bis zu höheren Werten gesteigert werden können, als bei hohem Wasserstoffpartialdruck. Denn da die maximale Ozonisierung des Sauerstoffs nur bis zu ca. 10% anstieg, so konnte man natürlich bei einem Wasserstoffgehalt von 66% höchstens etwa 3% Ozon erreichen. Dieser Vorteil eines größeren Spielraums bezüglich der Ozonkonzentration, den die Versuche bei niedrigem Wasserstoffgehalt mit sich brachten, wurde jedoch durch eine andere Fehlerquelle wieder beeinträchtigt.

Es wurde schon erwähnt, daß die Abnahme der gesamten Ozonmenge während der Versuchszeit von 2 Minuten bis zu 50% betrug. Da der Vorgang nun vorwiegend in dem unteren Teil des Bestrahlungsrohres stattfindet, so ist dort die Verarmung an Ozon noch viel bedeutender. Wie schon von WEIGERT[1]) bei der Ozonzersetzung gezeigt wurde, gleichen sich aber diese Unterschiede durch das Herabsinken des dichteren Ozons aus dem oberen Teil des Gefäßes schnell aus. Bei den niedrigen Wasserstoffkonzentrationen findet im unteren Teil des Rohres jedoch auch eine Verarmung an spezifisch leichtem Wasserstoff statt, die sich natürlich nicht so leicht durch Konvektionsströmung ausgleichen kann. Es stellen sich also im Verlauf der Bestrahlung sehr inhomogene Zustände ein, die die Versuche bei geringen Wasserstoffpartialdrucken schlecht reproduzierbar machen können. Bei hohem Gehalt an Wasserstoff bleibt die Konzentration im ganzen Rohr während des Versuches praktisch konstant, und der

[1]) Weigert, Z. f. phys. Chem. 80, 90 (1912).

Zusammenschluß der einzelnen Versuche zu einem geschlossenen Kurvenbild ist daher besser. Der Habitus der Abhängigkeit der photochemischen Ozonzersetzung und Wasserbildung von der am Schluß vorhandenen Ozonmenge ist bei allen Versuchen ähnlich.

Einfluß der Ozonmenge auf die photochemische Ozonzersetzung.

Die für die Reaktion I

$$2\,O_3 = 3\,O_2$$

in zwei Minuten verbrauchte Ozonmenge (obere Kurven) nimmt annähernd proportional der Ozonkonzentration zu. Erst bei höheren Ozonmengen krümmen sich die oberen Kurven zur Abszisse hin. Dies ist bei Figur 13 besonders auffallend. Man kann daher sagen, daß die Ordnung der Ozonzersetzung bei jeweils konstantem Wasserstoffgehalt in Bezug auf die Ozonkonzentration anfangs annähernd = 1 ist und bei höheren Ozonwerten etwas fällt:

$$-\left[\frac{dO_3}{dt}\right]_{H_2 = \text{const.}} = K_1\ (O_3)$$

Wie die Ozonzersetzung bei ganz geringen Ozonkonzentrationen verläuft, ist aus den Diagrammen nicht ohne weiteres zu ersehen. Die Versuche WEIGERT's lassen voraussehen, daß unter diesen Umständen eine höhere Reaktionsordnung zu erwarten ist, als die erste, da die Lichtabsorption durch das Ozon möglicherweise noch nicht vollständig ist. Die Kurve Figur 15 zeigt in der Tat eine Krümmung, welche für die Richtigkeit dieser Annahme spricht.

Einfluß der Ozonmenge auf die photochemische Wasserbildung.

Der Verlauf der Wasserbildung nach der Gleichung

$$O_3 + H_2 = H_2O + O_2$$

ist durch die unteren Kurven ausgedrückt. Es ist ersichtlich, daß die Geschwindigkeit dieses Vorganges viel

weniger von der Ozonmenge abhängt, als die Ozonzersetzung. Die in zwei Minuten verschwundene Wasserstoffmenge nimmt mit zunehmender Ozonmenge erst langsam zu, um dann annähernd konstant zu bleiben. Unter diesen Grenzbedingungen ist die Reaktionsordnung der Wasserbildung bezogen auf die Ozonkonzentration = 0:

$$-\left[\frac{dH_2}{dt}\right]_{\substack{H_2 = \text{const.} \\ O_3 = \text{groß.}}} = K_2$$

Wie der Vorgang bei niedrigen Ozonkonzentrationen verläuft, geht am besten aus dem Diagramm Figur 15 hervor. In dieser Versuchsserie waren ca. 150 ccm Wasserstoff vorhanden. Der mit der Abszissenachse parallele Teil der Kurve ist hier noch nicht erreicht. Dagegen krümmt sich die Kurve scharf zum Nullpunkt des Koordinatensystems herunter, und es geht daraus hervor, daß die Wasserbildung bei sehr kleinen Ozonkonzentrationen diesen proportional verläuft, so daß die oben aufgestellte Formel die Gestalt erhält:

$$-\left[\frac{dH_2}{dt}\right]_{\substack{H_2 = \text{const.} \\ O_3 = \text{klein.}}} = K_3\ (O_3)$$

Bei den Werten für b unterhalb 1,3 ccm ist die gesamte zerfallene Ozonmenge und die zur Wasserbildung verbrauchte praktisch identisch. (Spalte 15 der Tabelle 8), d. h. bei einem ca. hundertfachen Wasserstoffüberschuß über die Menge, welche für die Reaktion

$$O_3 + H_2 = H_2O + O_2$$

nötig ist, findet der photochemische Vorgang nur nach diesem Schema statt.

Nach den auf Seite 38 und 39 besprochenen Analogien zwischen den einzelnen Versuchsreihen ist es wahrscheinlich, daß auch bei kleineren Wasserstoffpartialdrucken bei einem ähnlichen Mengenverhältnis zwischen Wasserstoff und Ozon der Vorgang nur nach der obigen Gleichung verläuft. Andeutungen hierfür sind in den einzelnen Diagrammen vorhanden.

c) Einfluß der Wasserstoffmenge auf den photochemischen Verlauf der beiden Reaktionen.

Von besonderem Interesse ist es, die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der beiden photochemischen Reaktionen von der Wasserstoffkonzentration festzustellen. Um diese Beziehungen zu überblicken, sind nachstehend alle Versuchsreihen in den Tabellen 11 und 12 zusammengestellt. Für die verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen sind die den Ozonmengen b — 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13 ccm entsprechenden Werte nach den mittleren Kurven der Figuren 11 bis 15 mit der jeweiligen Streuungsamplitude (±) eingetragen.

b	H_2 = 66,6 %	H_2 = 33,3 %	H_2 = 25,0 %	H_2 = 15,4 %	H_2 = 8,7 %	H_2 = 0,0 %[1]
1	0,1 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,4 ± 0,2	0,2 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,04
3	0,9	0,9 ± 0,2	1,2 ± 0,4	0,8 ± 0,5	0,9 ± 0,2	0,14
5		1,7 ± 0,2	1,8 ± 0,4	1,4 ± 0,6	1,5 ± 0,3	0,24
7		2,3 ± 0,2	2,3 ± 0,4	2,2 ± 0,6	2,2 ± 0,2	0,34
9		3,0 ± 0,2	2,7 ± 0,3	2,8 ± 0,5	2,7 ± 0,2	0,44
11			2,9 ± 0,2	3,4 ± 0,5	3,3 ± 0,2	0,54
13			3,1 ± 0,1	3,8 ± 0,5	3,8 ± 0,0	0,64

Tabelle 11.

Die Werte von dO_3I bei den verschiedenen Ozonmengen und Wasserstoff-Konzentrationen.

b	H_2 = 66,6 %	H_2 = 33,3 %	H_2 = 25,0 %	H_2 = 15,4 %	H_2 = 8,7 %
1	0,7 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,3 ± 0,2	0,2 ± 0,1
3	1,5	0,9 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,5 ± 0,3	0,4 ± 0,2
5		1,1 ± 0,1	1,0 ± 0,2	0,5 ± 0,4	0,4 ± 0,4
7		1,2 ± 0,1	1,0 ± 0,2	0,6 ± 0,3	0,5 ± 0,2
9		1,2 ± 0,1	1,0 ± 0,2	0,7 ± 0,3	0,5 ± 0,2
11			1,0 ± 0,2	0,7 ± 0,3	0,5 ± 0,1
13			1,0 ± 0,2	0,7 ± 0,3	0,6 ± 0,1

Tabelle 12.

Die Werte von $dO_3II = dH_2$ bei den verschiedenen Ozonmengen und Wasserstoff-Konzentrationen.

[1] Die Zahlen der letzten Spalte von Tabelle 11 ($H_2 = 0\,\%$) sind aus den interpolierten Werten der Tabelle 9 berechnet ($dO_3I = 2$ dv).

Einfluß der Wasserstoffmenge auf die photoch. Ozonzersetzung.

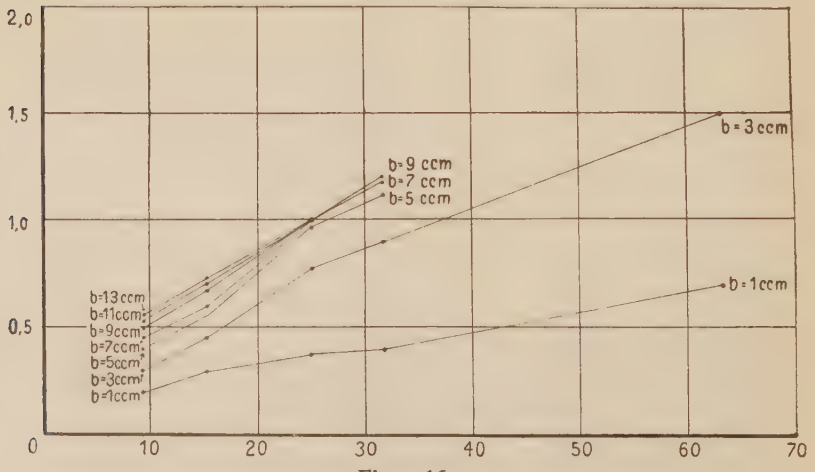
Bei der kritischen Betrachtung dieser Tabellen ergibt sich die Tatsache, daß die reine Ozonzersetzung allerdings schon durch geringen Wasserstoffgehalt des Gasgemisches sehr stark vergrößert wird, dann aber auch bis zu einem Wasserstoff-Partialdruck von 66% annähernd konstant bleibt. Dies geht aus der Betrachtung der Horizontalzeilen deutlich hervor. Bei b — 7 ccm ändert sich z. B. der Wert von dO_3I nur von 2,2 bis 2,3, also um 5%, wenn man die Wasserstoffkonzentration von 8% auf 33%, also um 400% erhöht. Die Ozonzersetzung hängt, wie bereits ausgeführt wurde, wesentlich von der Ozonkonzentration ab, mit der sie fast in allen Versuchsreihen annähernd proportional ansteigt.

Wir können also in der Reaktionsgleichung auf Seite 43 die Beschränkung H_2 — const. für einen Wasserstoffgehalt zwischen 8% und 66% fortfallen lassen, so daß die Gleichung praktisch gilt:

$$-\left[\frac{dO_3}{dt}\right] = K\,(O_3).$$

Einfluß der Wasserstoffmenge auf die photoch. Wasserbildung.

Die Wasserbildung zeigt die auf Seite 44 erwähnte Abhängigkeit von der Ozonmenge. Der Grenzwert, dem die Bildungsgeschwindigkeit sich bei konstantem Wasserstoffgehalt nähert, liegt umso höher, je größer der Wasserstoffpartialdruck ist. Die Abhängigkeit ist auch hier annähernd proportional.



Figur 16.

Wie aus der vorstehenden Figur 16 ersichtlich ist, die nach Tabelle 12 die Abhängigkeit der während eines Versuches gebildeten Wassermenge von der Wasserstoffkonzentration darstellt (Abszisse = $^0/_0$ H_2, Ordinate = dH_2) ist der Verlauf der Kurven für verschiedene Ozonmengen annähernd gradlinig. Die Kurven weisen nach dem Nullpunkt des Koordinatensystems, so daß man hier eine annähernd monomolekulare Reaktion in bezug auf Wasserstoff vor sich hat:

$$\left[\frac{dH_2}{dt}\right]_{O_3 = \text{const.}} = K_3 \, (H_2)$$

Wenn der Wasserstoff im Vergleich zum Ozon in großem Überschuß vorhanden ist, so läßt sich aus den Versuchsresultaten der Tabelle 8 bzw. Figur 15 schließen, daß, wie bereits mehrfach hervorgehoben wurde, im Licht praktisch nur die Wasserbildung stattfindet. Da die experimentellen Schwierigkeiten naturgemäß bei sehr geringen Ozonkonzentrationen sehr groß sind, wurde die Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration nicht direkt ermittelt. Aus den Versuchen bei 66$^0/_0$ Wasserstoff wurde aber geschlossen, daß unter diesen Bedingungen der Vorgang proportional der Ozonkonzentration verläuft. Und da aus Analogie zu der Abhängigkeit der Wasserbildung bei hohen Ozonkonzentrationen auch anzunehmen ist, daß sie gleichfalls bei kleinen Ozonwerten annähernd proportional der Wasserstoffkonzentration stattfindet, kann man mit Wahrscheinlichkeit die Reaktionsgleichung aufstellen

$$\left[\frac{dH_2}{dt}\right]_{O_3 = \text{klein.}} = K_4 \, (H_2) \, (O_3)$$

6. Abhängigkeit der photochemischen Reaktion von der Temperatur.

Zum Schluß sollen noch einige Einzelversuche mitgeteilt werden. Um den Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen, wurden die beiden Versuche No. 71 und 72 (Tabelle 6) angestellt, deren

Verlauf zeigt, daß die Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Erhöhung der Temperatur um 10° für die Ozonzersetzung etwa 30%, und für die Wasserbildung etwa 35% ausmacht. Diese Temperaturkoeffizienten 1,3 und 1,35 sind, wie die meisten photochemischen Temperaturkoeffizienten klein.[1])

7. Beschreibung eines Dunkelversuches.

Der Versuch No. 39 (Tabelle 5) wurde ohne ultraviolette Bestrahlung als „Dunkelversuch" durchgeführt. Die erhaltenen Zahlen zeigen, daß tatsächlich im Dunkeln eine nennenswerte Veränderung des Gasgemisches im Zeitraum der Versuchsdauer von etwa einer Stunde nicht vor sich geht. Die Manometerablesung zeigt eine Kontraktion von 0,02 ccm an, während die Analyse des Ozongehaltes sogar eine Zunahme um 0,25 ccm angibt. Diese geringfügigen Differenzen liegen innerhalb der Versuchsfehler und die Veränderung ist demnach als praktisch gleich Null zu betrachten.

8. Einfluß sehr geringer Wasserstoffmengen.

Endlich sei noch kurz auf die in den Tabellen 1 und 2 wiedergegebenen Versuche eingegangen. Die Versuche No. 55 und 46 sind ohne Wasserstoffbeimengung als blinde Versuche ausgeführt und bestätigen WEIGERT's Beobachtung, daß die Ozonzersetzung ohne Zusatz des Wasserstoffs sehr langsam verläuft. Es sind in Versuch No. 55 nur 0,4 ccm Ozon zerfallen, was auch der registrierten Dilatation von 0,2 ccm entspricht. Daß bei dem anderen der beiden Versuche zwar die manometrisch festgestellte Dilatation der Größenordnung nach mit dem ersten Versuch übereinstimmt, während die Analyse wiederum eine Ozonzunahme um 0,4 ccm vortäuscht, ist ein Zeichen dafür, wie leicht bei derartigen Versuchen Fehler photochemischer oder analytischer Natur auftreten und in welche Größenordnung sie fallen können.

[1]) vergl. Weigert, Chem. Lichtwirkungen, Stuttgart 1911, S. 91.

Versuch No. 57 ist mit einer Wasserstoffkonzentration von nur 2,4% angestellt worden. Da sich Schwierigkeiten ergaben, ohne besondere Veränderungen der Apparatur einen so langsamen Wasserstoffstrom in ausreichender Konstanz zu erzeugen[1]) und auch die Wasserbestimmungen infolge der geringen Wassermenge ungenau wurden, so mußte von weiteren Versuchen in dieser Konzentration abgesehen werden. Der eine ausgeführte Versuch zeitigt jedoch das in qualitativer Hinsicht wertvolle Ergebnis, daß die geringe Wasserstoffbeimengung offenbar bereits genügt, um ein merkliches Anwachsen der Werte von dv, dO_3 und dH_2 gegenüber den Zahlen von Versuch 55 (Tabelle 1) zu bewirken. Auch paßt der Wert in die Zusammenstellung von Tabelle 9 auf Seite 37 gut hinein.

---

[1]) Selbst bei Hinzunahme des Sauerstoffs, vergl. Anm. S. 16.

IV. Schluß.

Der Begriff „Ordnung“ einer chemischen Reaktion soll möglichst streng durch eine einfache Formel eine vollkommene Darstellung des quantitativen Verlaufs einer Reaktion geben. Bei photochemischen Reaktionen kann aber eine Ordnung nur bei Berücksichtigung bestimmter Grenzbedingungen angegeben werden, da wiederholt gefunden wurde, daß dieselbe Reaktion unter verschiedenen Bedingungen auch nach verschiedenen Ordnungen verläuft. Auch bei der vorliegenden Untersuchung ist das der Fall, da z. B. die Ordnung der Ozonzersetzung in den Versuchen mit großem Wasserstoffüberschuß (Tab. 8, Fig. 1) deutlich höher als 1 ist, in den Versuchen mit größeren Ozonkonzentrationen (z. B. Tab. 5 und 6, Fig. 12 und 13) aber merklich kleiner wird.

Wenn wir die im Laufe der obigen Betrachtungen aufgestellten kinetischen Formeln überblicken, so sehen wir, daß innerhalb eines Spielraumes der Wasserstoffkonzentration von 8% bis 66% die Ozonzersetzung proportional der Ozonmenge verläuft:

$$-\left[\frac{dO_3}{dt}\right]_{H_2 = 8\,\%\ \text{bis}\ 66\,\%} = K_1\,(O_3) \qquad (1)$$

und die Wasserbildung bei höheren Ozonkonzentrationen proportional der Wasserstoffkonzentration und unabhängig von der Ozonmenge:

$$-\left[\frac{dH_2}{dt}\right]_{\substack{H_2 = 8\,\%\ \text{bis}\ 66\,\% \\ O_3 = \text{groß}}} = K_2\,(H_2) \qquad (2)$$

bei niedrigeren Ozonkonzentrationen dagegen proportional der Ozon- und Wasserstoffkonzentration:

$$-\left[\frac{dH_2}{dt}\right]_{\substack{H_2 = 8\,\%\ \text{bis}\ 66\,\% \\ O_3 = \text{klein}}} = K_3\,(O_3)\,(H_2) \qquad (3)$$

Wird die Reaktion aber nicht bei variierender, sondern bei konstanter Wasserstoffkonzentration betrachtet,

so kann die Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration in Fortfall kommen und die Gleichungen gelten dann:

$$-\left[\frac{dO_3}{dt}\right]_{H_2 = \text{const.}} = K_1\ (O_3) \qquad (1')$$

$$-\left[\frac{dH_2}{dt}\right]_{\substack{H_2 = \text{const.} \\ O_3 = \text{groß}}} = K_2 \qquad (2')$$

$$-\left[\frac{dH_2}{dt}\right]_{\substack{H_2 = \text{const.} \\ O_3 = \text{klein}}} = K_3\ (O_3) \qquad (3')$$

Bei der genaueren Besprechung der Kinetik der beiden gleichzeitig stattfindenden photochemischen Reaktionen ist nur auf die Grenzfälle eingegangen worden. Es wurde besonders vermieden, irgendeine gebrochene Reaktionsordnungsformel einzuführen, die zwar eine brauchbare Darstellung der Versuchsergebnisse geben könnte, vom Standpunkt der photochemischen Kinetik aber haltlos wäre. Die beiden Vorgänge einzeln betrachtet verlaufen so, wie es nach den photochemischen Erfahrungen zu erwarten war. Sie verlaufen aber nicht unabhängig von einander; denn daß eine gegenseitige Beeinflussung vorhanden ist, geht besonders aus der großen Veränderlichkeit der reinen Ozonzersetzung durch geringen Wasserstoffzusatz hervor (vergl. S. 48). Die theoretische Behandlung der beiden Reaktionen soll in dieser rein experimentellen Untersuchung unterbleiben.

V. Zusammenfassung.

1. Der katalytische Einfluß ultravioletter Strahlen auf die gleichzeitig stattfindende Ozonzersetzung und Wasserbildung in Gemischen von Ozon und Wasserstoff wurde einer quantitativen Untersuchung unterzogen.
2. Es wurde eine Versuchsanordnung beschrieben, die erlaubte, Gemische von Wasserstoff und ozonisiertem Sauerstoff in variablen Verhältnissen den ultravioletten Strahlen einer Quecksilberquarzlampe auszusetzen. Die Strahlung hatte eine so lange Gasschicht zu passieren, daß auch bei geringen Ozonkonzentrationen alles wirksame Licht absorbiert wurde.
3. Durch Messung der Volumenveränderung des belichteten Gasgemisches und durch chemische Analyse desselben vor und nach der Bestrahlung konnte der jeweilige Anteil der Wasserbildung und der Ozonzersetzung an dem photochemischen Gesamtvorgang ermittelt werden.
4. Es konnte festgestellt werden, daß im Dunkeln innerhalb einer Stunde keine merkliche Reaktion zwischen Wasserstoff und Ozon stattfindet. Bei Bestrahlung laufen die beiden Vorgänge

$$\text{I.} \quad 2\,O_3 = 3\,O_2 \text{ und}$$
$$\text{II.} \quad H_2 + O_3 = H_2O + O_2$$

gleichzeitig ab. Die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd konnte nicht beobachtet werden.

5. Die einzelnen Messungen wurden tabellarisch in verschiedenen Versuchsserien angeordnet, welche je einem bestimmten Wasserstoffpartialdruck des Gasgemisches entsprachen.
6. Die Fehlerquellen, welche teils photochemischer Natur waren, teils durch die Schwierigkeit bedingt waren, eine vollkommen konstante Ozonisierung des Sauerstoffs zu bewirken, wurden diskutiert.
7. Wenn man graphisch die Volumenveränderung im Bestrahlungsgefäß in Abhängigkeit von der Ozonmenge am Schluß jeder 2 Minuten dauernden Bestrahlung aufträgt, erhält man Kurven, welche für einen Wasser

stoffgehalt von 4 bis 33% eine charakteristische Gestalt haben (Fig. 4—8). Bei kleinen Ozonmengen findet zunächst eine Kontraktion statt, die bei steigender Ozonmenge allmählich in eine Dilatation übergeht. Dabei wird ein Punkt durchlaufen, bei dem keine Volumenänderung stattfindet.

Dies deutet qualitativ darauf hin, daß bei großem Wasserstoffüberschuß die mit Kontraktion verbundene Wasserbildung (Gleichung II) überwiegt, während bei größeren Ozonmengen die mit Dilatation verbundene Ozonzersetzung (Gleichung I) in den Vordergrund tritt. Beim Übergangspunkt zerfallen von je drei Ozonmolekülen zwei nach Gleichung I und eines nach Gleichung II.

8. Bei einem Wasserstoffgehalt von ca. 66% konnte bei der Bestrahlung nur eine Kontraktion beobachtet werden, bei den Versuchen ohne Wasserstoffzusatz dagegen nur eine Dilatation.

9. Die in zwei Minuten zersetzte Ozonmenge und das in derselben Zeit zur Wasserbildung verbrauchte Ozon wurden in ihrer Abhängigkeit von der Ozonkonzentration graphisch aufgetragen (Fig. 11 bis 15). Dabei ergeben sich die folgenden Beziehungen:

10. Der photochemische Ozonzerfall ist bei Abwesenheit von Wasserstoff ein relativ langsamer Vorgang. Er wird bereits durch geringe Wasserstoffzusätze stark beschleunigt, verläuft dann aber innerhalb eines großen Ozonintervalls proportional der Ozonkonzentration und von 8% Wasserstoff an unabhängig von der Wasserstoffkonzentration. Aus den Abweichungen der Kurven von einer Geraden im Anfang und am Ende ergibt sich, daß die „Ordnung“ der Ozonzersetzung bei Versuchen mit großem Wasserstoffüberschuß größer als eins, bei größeren Ozonmengen dagegen kleiner als eins ist.

11. Die photochemische Wasserbildung verläuft bei geringerer Ozonkonzentration proportional dieser, nähert sich aber bei höheren Ozonkonzentrationen einem Grenzwert, der umso höher liegt, je größer der Wasserstoffpartial-

druck ist. Bei konstanter Ozonkonzentration ist die Wasserbildung annähernd proportional der Wasserstoffkonzentration.

12. Bei einem etwa hundertfachen Wasserstoffüberschuß über die Menge, welche zur Wasserbildung nach Gleichung II nötig ist, findet die Reaktion nur in dieser Richtung statt.

13. Der Temperaturkoeffizient für je 10 Grad ist zwischen 1^0 und 20^0 für die photochemische Ozonzersetzung etwa 1,3, für die photochemische Wasserbildung etwa 1,35.

Die Resultate der hier beschriebenen Versuche wurden bereits auszugsweise an anderer Stelle veröffentlicht (Weigert, Ber. 46, 815; 1913). Die Messungen habe ich in der Zeit von Januar bis März 1913 im I. Chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt.

Ich möchte nicht unterlassen, Sr. Exzellenz dem Herrn Wirkl. Geh. Rat Prof. Dr. Emil FISCHER meinen aufrichtigsten Dank für das besondere Wohlwollen zu sagen, das er mir gegenüber bewiesen hat, ebenso wie Herrn Privatdozent Dr. Fritz WEIGERT für die freundliche Anregung zu meinen Arbeiten und die wertvollen Ratschläge, mit denen er mich bei ihrer Ausführung stets aufs Bereitwilligste unterstützt hat.

Lebenslauf.

Am 14. Februar 1890 wurde ich, Hans Ludwig Böhm, in Wien als Sohn des damaligen Direktionsbeamten des K. u. K. österr. Handels-Museums Julius Böhm und seiner Frau Eugenie geb. Pink geboren. Ich bin evangelischer Konfession. Ich besuchte in Wien die fünfklassige Volksschule und die unterste Klasse des K. K. Maximilians-Gymnasiums. Als mein Vater im Herbst 1901 als Generaldirektor des Export-Zentralbureaus Vereinigter Emaillierwerke nach Berlin übersiedelte, trat ich in die Quinta des Kgl. Joachimsthalschen Gymnasiums in Berlin-Wilmersdorf über, das ich Ostern 1909 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich wurde darauf bei der philosophischen Fakultät der Berliner Universität immatrikuliert und widmete mich dem Studium der Chemie. Das anorganische Verbandsexamen bestand ich am 9. November 1911, das organische am 18. Dezember 1911 am Ersten Chemischen Institut der Berliner Universität. Der Promotionsprüfung unterzog ich mich am 31. Juli 1913.

Ich besuchte die Vorlesungen und Übungen der Herren Dozenten: Otto Diels, Emil Fischer, Franz Fischer, Gabriel, van't Hoff, Houben, Knoblauch, Liebisch, Nernst, Eugen Meyer, Riehl, Rubens, Scheffer, Stähler, Weigert und Wichelhaus, denen ich allen zu großem Dank verpflichtet bin.